はじめに

みなさん，こんにちは！
この講座は，トップ＆ハイレベル化学の中でも「理論化学」という計算中心の講座です。

入試問題に出てくる計算は，パッと見，なんとも複雑で難度が高いと感じられるかもしれません。ただ，実際にはいずれもいくつかのパターンの組み合わせにしかすぎません。パズルと同じで，解き方の方向性さえ間違えず，ていねいに手順通り解いていけばいいだけです。

まずは問題を解いてみてください。最初は１問１問を解くのに時間がかかるかもしれません。まったくわからない，歯が立たないという問題もあるかもしれません。でも大丈夫。最初は誰だってそうです。ただ，あきらめるのではなく，どこがわからないか，どこでつまずいたかだけはしっかりと押さえておきましょう。それさえできていれば講義を観たときにスムーズに理解できると思います。

わたしは，あなたのプライベート講師です。
「先生はこの問題でこんなことを言っていたな……」と思い出せるくらい繰り返し講義を観てください。わたしの言葉が頭にしみ込むくらい繰り返し，繰り返し観てください。その際，単純に暗記するのではなく，「なぜ，この公式が成立するのか？」ということをしっかり考えることも大切です。すると気がついたときには，あなたにとって化学は身近な存在になっています。

ポイントさえ押さえれば，化学は高得点を狙える科目です。ぜひとも化学を克服し，得意科目にしてしまいましょう。

受験はあなたの夢を叶える第一歩。人生におけるターニングポイント。めったにないチャンスです。受験という試練をプラスに転じられるかどうかは，あなた次第です。人生においても何度も経験することのできない受験生活を通して，ひとまわりもふたまわりも成長してください。

まずは，この授業を通して「化学っておもしろい」「化学が好きになった」と思ってもらえれば幸いです。
ともに頑張りましょう！夢の実現のために。

坂田　薫

高３　トップ＆ハイレベル化学　～理論編～

目次

第１章　　化学計算の基礎

第 1 講　化学量

第 2 講　溶液の濃度・化学変化と量的関係

第２章　　結合と結晶

第 3 講　配位数・金属結晶(体心立方格子)

第 4 講　金属結晶(最密構造)

第 5 講　イオン結晶

第 6 講　共有結合結晶

第 7 講　分子結晶

第３章　気体

第 8 講　状態方程式

第 9 講　気体の計算・グラフ

第10講　混合気体

第11講　理想気体と実在気体

第４章　物質の状態

第12講　物質の三態・蒸気圧

第13講　蒸気圧の演習問題

第５章　反応の理論

第14講　反応熱の定義・熱量計算

第15講　ヘスの法則・反応熱計算①

第16講　反応熱計算②

第17講　反応速度①

第18講　反応速度②

第19講　化学平衡①

第20講　化学平衡②

第21講　化学平衡③

第６章　溶液

第22講　固体の溶解度①

第23講　固体の溶解度②・溶解度積①

第24講　溶解度積②

第１章　化学計算の基礎

第１講

1　化学量

物質は原子の集合体であるため，化学計算のほとんどは，原子１個の量と個数を使っておこなう。しかし，原子１個の量を質量で表すと非常に小さく，また，物質を構成する個数は非常に多いため，ともに取り扱いが不便である。よって，原子１個の量，そして個数をどのように扱うかが化学計算では最も重要な基本事項である。

⑴　原子量

・原子量

質量数12の炭素原子（^{12}C）の質量を12としたときの，他の原子の相対的な質量。1 molの質量（モル質量：g/mol）と一致する。

・元素の原子量

通常，陽子の数が同じ原子（同位体）は化学的性質がほぼ同じであるため，同じ元素として扱っている。よって元素の量を扱うときは同位体の相対質量の平均値を使用する。これが元素の原子量であり，周期表に掲載されている数値である。

元素の原子量＝Σ［（同位体の相対質量）×（同位体の存在比）］

⑵　分子量・式量

・分子量

分子を構成している各原子の原子量の総和を分子量とよぶ。

例　CH_4の分子量
H と C の原子量をそれぞれ 1，12 とすると，
12＋1×4＝16

・式量

金属の単体やイオンで構成される物質のように，分子を形成しない物質の場合には，結晶を構成する原子数を最も簡単な整数比で表し，組成式とよんでいる。この組成式を構成する各原子の原子量の総和を式量とよぶ。

例　NaCl の式量
Na と Cl の原子量をそれぞれ 23，35.5 とすると，
23＋35.5＝58.5

⑶　物質量

物質を構成する粒子は非常に多く，個数単位では扱いにくいため，アボガドロ数 N_A（6.02×10^{23} 個）の集まりを 1 mol とし，mol という単位で表す物質の量を物質量とよぶ。
アボガドロ数 N_A とは ^{12}C＝12 g 中に含まれる炭素原子の数であり，6.02×10^{23}/mol をアボガドロ定数とよぶ。

※原子量の基準の変更

現在は ^{12}C の質量を 12 として，他の原子量を定めているが（上述の相対質量），この基準を a 倍にすると，mol という単位のつく数値はすべて $\frac{1}{a}$ 倍となる。

☆原子量や mol はきちんと理解して使っていこう。そうすれば，基準の変更などにもスムーズに対応できるはずである。また，分子などについて同位体を考慮する問題では，種類を問われているのか，存在比を問われているのか，きちんと確認しよう。

第１講　演習問題

1

〔Ⅰ〕 次の 1 ～ 3 に適当な数値を，整数で答えよ。

自然界の多くの元素には同位体が存在し，それぞれの同位体の存在比は地球上でほぼ一定である。たとえば，塩素の同位体^{35}Clおよび^{37}Clの相対質量と存在比から原子量を計算すると35.50になる。一方，Mgの同位体には^{24}Mg，^{25}Mg，^{26}Mgの3種類があり，Mgの原子量を計算すると24.31になる。^{24}Mgの存在比が80％であることから，^{26}Mgの存在比は 1 ％になる。これらのことから，$MgCl_2$には 2 種類の質量のものがあり，$^{24}Mg^{35}Cl^{37}Cl$の存在比は 3 ％となる。ただし，各同位体の相対質量は質量数に等しいものとする。

〔Ⅱ〕 次の文章を読み， (ア) には質量数と原子番号を含めた元素記号， (イ) には適切な語句， (ウ) には有効数字3桁の数値を入れよ。

宇宙からの放射線によって生じる中性子が地球の大気上層部で$^{14}_{7}N$と反応して， (ア) が絶えず生じている。大気中では (ア) が生じる量と壊変する量がつり合っている。植物は外界から (ア) を取り込んで生育しているが，枯れると取り込みが途絶え，植物中の (ア) は壊変して減り続ける。 (ア) のように原子番号は同じでも，質量数が異なり，かつ，放射線を放って他の原子に変化する原子を (イ) という。 (ア) が壊変してその濃度が半分になる時間は5.73×10^3年であるので， (ア) の濃度が生存時の12.5％になった植物は (ウ) 年前に枯れたと推定できる。

2

〔Ⅰ〕 次の問の選択肢a)～e)のうち，正しい記述はどれか。正解が複数ある場合，あるいは正解がない場合はfとせよ。

問　a）1molの水には6.02×10^{23}個の水素原子が含まれている。

b）1molの水素原子に含まれる電子の数は96500個である。

c）12.0gのフラーレンC_{60}に含まれる炭素原子の数は$60\times6.02\times10^{23}$個である。

d）1molの^{13}Cの粒子数は6.02×10^{23}個である。

e）1molの塩化ナトリウムは，水溶液中で3.01×10^{23}個のナトリウムイオンと3.01×10^{23}の塩化物イオンに電離する。

〔Ⅱ〕 原子量は原子の相対的質量を表す数値であり，現在の基準は質量数12の炭素原子$^{12}C=12$である。この基準を$^{12}C=24$にしたとき，次に示す数値は何倍になるか。

(1) 陽子の質量

(2) 酸素の密度

(3) アボガドロ数

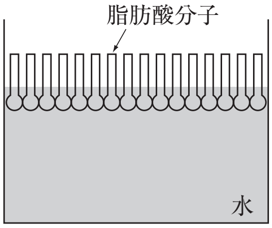
(4) 水のイオン積

(5) 炭素1molを完全燃焼させるのに必要な酸素の物質量

(6) メタン1gを完全燃焼させるのに必要な酸素の物質量

〔Ⅲ〕 次の文を読んで問いに答えよ。

ある脂肪酸をベンゼンに溶解した溶液を適量水に滴下し，ベンゼンがすべて蒸発すると，右図のように脂肪酸分子が水面に並び，一層の膜を形成する。これを単分子膜という。



問　下線部の現象から，以下のようにアボガドロ定数(/mol)を算出することができる。空欄(　ア　)～(　ウ　)に適切な式を入れよ。

「分子量Mの脂肪酸Xgをベンゼンに溶解させ，全体の体積を100mLとした。この溶液を水槽の水面下にYmL滴下して形成された単分子膜の面積はZcm^{2}であった。このとき，脂肪酸1分子が水面で占める面積をScm^{2}とし，分子が隙間なく並んでいるものとすると，膜を形成している脂肪酸分子の数は(　ア　)個となる。一方，滴下した脂肪酸溶液YmLに含まれる脂肪酸の物質量は(　イ　)molであるので，アボガドロ定数は(　ウ　)/molと表すことができる。」

（※この問題は動画講義第2講で扱っています。
解答は第2講(解答2ページ)に掲載されております。）

第１講　確認テスト

1　次の文中，(A)，(B)，(C)にもっとも適合するものを，それぞれＡ群，Ｂ群，Ｃ群の㋐～㋓から選べ。

原子の質量はきわめて小さいので，そのまま扱うのは不便である。そこで，原子の質量を扱いやすくするために，現在では「^{12}C原子の質量を12とする」と決め，これを基準にした各原子の(A)を用いている。多くの元素には何種類かの(B)が存在し，天然（地球上）にある元素ではその存在比はほぼ一定である。(B)の存在比とその(A)から求めた平均値を，元素の原子量という。天然における元素のＫおよびArの(B)の存在比はそれぞれ，

$^{39}K : {}^{40}K : {}^{41}K = 93.26\% : 0.01\% : 6.73\%$　$^{36}Ar : {}^{38}Ar : {}^{40}Ar = 0.34\% : 0.06\% : 99.60\%$

である。一方，太陽ではArの(B)の存在比は，

$^{36}Ar : {}^{38}Ar : {}^{40}Ar = 84.17\% : 15.81\% : 0.02\%$

である。したがって，K，Ar（地球），Ar（太陽）の原子量は(C)の順で大きくなる。

Ａ：㋐　原子番号　㋑　質量数　㋒　相対質量　㋓　物質量
Ｂ：㋐　異性体　㋑　化合物　㋒　同位体　㋓　同素体
Ｃ：㋐　K＜Ar（太陽）＜Ar（地球）　㋑　Ar（太陽）＜K＜Ar（地球）
㋒　Ar（太陽）＜Ar（地球）＜K　㋓　K＜Ar（地球）＜Ar（太陽）

2　次の［　　］に入る適当な数値を㋐～㋓から選べ。

炭素原子（^{12}C）１個の質量は1.99×10^{-23} gである。一方，金原子^{197}Auの^{12}Cに対する相対質量は197であるので，金原子^{197}Au１個の質量は［　　］$\times 10^{-22}$ gとなる。

［　　］に対する解答群

㋐　1.21　㋑　2.24　㋒　3.27　㋓　4.23

第２講

2　濃度

反応は，粒子が衝突することで起こる。しかし，多くの物質は固体で存在しているため，動き回って衝突することができない。そこで，何かの液体(溶媒)に溶かし，溶液にすることで反応させていくのである。よって，反応していくのは溶けている物質(溶質)であり，溶媒は反応には関与しない。そこで化学計算では，反応していく物質，すなわち溶質がどのぐらいの濃さで存在しているのかに注目していく。それが濃度である。

⑴　濃度の定義

溶液に対する溶質の割合，または溶媒に対する溶質の割合で表す。

$$\text{濃度} = \frac{\text{溶質の量}}{\text{溶液または溶媒の量}}$$

⑵　濃度の表し方

・質量パーセント濃度

$$\text{質量パーセント濃度}(\%) = \frac{\text{溶質の質量}(\mathrm{g})}{\text{溶液の質量}(\mathrm{g})} \times 100$$

・(体積)モル濃度

$$\text{体積モル濃度}(\mathrm{mol/L}) = \frac{\text{溶質の物質量}(\mathrm{mol})}{\text{溶液の体積}(\mathrm{L})}$$

・質量モル濃度

$$\text{質量モル濃度}(\mathrm{mol/kg}) = \frac{\text{溶質の物質量}(\mathrm{mol})}{\text{溶媒の質量}(\mathrm{kg})}$$

☆濃度が絡む複雑な計算は，単位を明記して扱っていくと間違いにくい。戸惑ったら単位を書こう。

3　化学変化と量的関係

化学の計算のほとんどは化学変化が起こるときのものである。よって，反応に関わる物質の量的関係を計算式にしていくことになる。様々な公式もここから生まれてきたものであり，化学の計算の根本である。

化学変化が起こると，粒子数すなわち物質量(mol)が変化する。これが，化学反応式の係数である。

よって化学反応の変化量計算は

① 化学反応式を書く。
② 与えられた情報を物質量(mol)に変える。
③ ①の係数を②で求めた物質量(mol)の比として関係式をつくる。

という手順で必ず解を得ることができる。

例題 0.25 mol/L の硫酸 20 mL を中和するために，2.0％，0.99 g/mL のアンモニア水が何 mL 必要か。有効数字2桁で答えよ。

解：この化学反応式は次のように書ける。

$$H_2SO_4 + 2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

これより硫酸とアンモニアの mol 比は 1 ： 2 である。

よってアンモニア水の体積を V mL とすると，

$$0.25 \times \frac{20}{1000} \times 2 = 0.99 \times V \times \frac{2.0}{100} \times \frac{1}{17}$$

$V = 8.58\cdots$ 答 **8.6 mL**

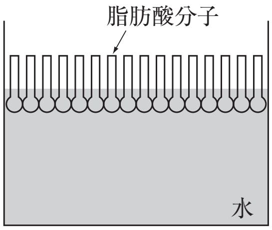
☆上記の計算を行うためには，化学反応式が書けなくてはならない。これから各単元で反応について学び，反応式を作れるようになろう。

第2講　演習問題

2

〔Ⅲ〕 次の文を読んで問いに答えよ。

ある脂肪酸をベンゼンに溶解した溶液を適量水に滴下し，ベンゼンがすべて蒸発すると，右図のように脂肪酸分子が水面に並び，一層の膜を形成する。これを単分子膜という。



問　下線部の現象から，以下のようにアボガドロ定数(/mol)を算出することができる。空欄(　ア　)～(　ウ　)に適切な式を入れよ。

「分子量Mの脂肪酸Xgをベンゼンに溶解させ，全体の体積を100mLとした。この溶液を水槽の水面下にYmL滴下して形成された単分子膜の面積は$Z\,\mathrm{cm}^2$であった。このとき，脂肪酸1分子が水面で占める面積を$S\,\mathrm{cm}^2$とし，分子が隙間なく並んでいるものとすると，膜を形成している脂肪酸分子の数は(　ア　)個となる。一方，滴下した脂肪酸溶液YmLに含まれる脂肪酸の物質量は(　イ　)molであるので，アボガドロ定数は(　ウ　)/molと表すことができる。」

3　以下の問いに答えなさい。ただし，水の密度を1.00g/mL，原子量をH＝1.0，O＝16，S＝32とする。

問1　密度1.40g/mL，質量パーセント濃度50.0％の硫酸（A液とする）がある。このA液のモル濃度(mol/L)はいくつか，有効数字3桁で答えよ。

問2　上記A液を希釈して，密度1.22g/mL，質量パーセント濃度30.0％の硫酸を100mLつくるには，A液は何mL必要であるか。また，この硫酸をつくる時に必要な水の量は何mLか，小数点以下1位までで答えなさい。

4

物質Aは天然には石灰石，大理石として産出する。地球温暖化による海水面の上昇の影響を直接受けることになる太平洋の島々を形成しているサンゴ礁(しょう)の成分物質でもある。気体Bは地球温暖化の原因物質のひとつと考えられており，無色無臭で，標準状態(0℃，1.0×10^5Pa)における密度は空気の約1.5倍である。以下の実験についての設問に答えよ。解答にあたっては，ビーカー内の液体には気体Bは溶解していないものと仮定せよ。また，問4，問5，問6の数値については有効数字2桁で答えてよい。原子量は，C＝12，N＝14，O＝16，Ca＝40とする。

［実験1］

操作1　ビーカー①に，2.0mol/L塩酸を25mLはかり取り，ビーカーごと全体の質量をはかった。

操作2　ビーカー①に，物質A0.50gを加えたところ，気体Bが発生した。そのとき，気体発生に伴ってしぶきが飛び出さないように，気をつけて実験した。気体発生が終了した後，十分にかくはんをし，ビーカー全体の質量をはかった。

操作3　ビーカー①に，さらに物質A0.50gを加え，操作2と同様に気をつけて実験し，ビーカー全体の質量をはかった。

操作4　加えた物質Aの質量が4.00gになるまで，操作3と同様の操作を6回行った。

［実験2］　ビーカー②に，2.0mol/L塩酸を25mLはかり取り，ビーカーごと全体の質量をはかったところ，84.54gという値を得た。次に物質Aを加え，実験1の操作2と同様に気をつけて実験し，ビーカー全体の質量をはかったところ，87.21gという値を得た。

問1　物質Aの化学式を書け。

問2　気体Bの名称を書け。

問3　実験1の操作2で生じている反応を化学反応式で書け。

問4　2.0mol/L塩酸25mLと過不足なく反応する物質Aの物質量を求めよ。

問5　実験1の操作2で生じた気体Bの質量を求めよ。

問6　実験2で加えた物質Aの質量を求めよ。また，実験2を終えた後のビーカー②内の物質の状態について説明せよ。この際，必要に応じて問3の化学反応式に出ている物質の名称を用いよ。

第2講　確認テスト

1　つぎの実験に関する文を読み，以下の各問いに答えよ。ただし，原子量はH＝1.0, C＝12，O＝16，Cl＝35.5，Ca＝40とする。

【1】 3つのビーカーに2.00 mol/Lの塩酸を25.0 mLずつ入れて，溶液の入った各ビーカーの質量を測定した。

【2】 これらのビーカーの一つに1.00 gの炭酸カルシウム(純度：100％)を加え，これをビーカー①とし，炭酸カルシウムを加える前後の質量から，反応後の質量の増加量を求めた。

【3】 残り2つのビーカーについて，加える炭酸カルシウムを2.00 gと3.00 gとして上記【2】と同様な操作を行った。これらをビーカー②および③として，それぞれの質量の増加量を同様に測定した。この実験の結果を下表に示す。

実験結果

	ビーカー①	ビーカー②	ビーカー③
加えた炭酸カルシウムの質量	1.00 g	2.00 g	3.00 g
【2】と【3】で求めた質量の増加量	0.56 g	1.12 g	1.90 g

問1　この結果から，加えた炭酸カルシウムの質量が1.00 gの場合，発生した気体の物質量(mol)として最も適切な値を㋐～㋓の中から一つ選べ。ただし，発生した気体が水に溶ける質量は無視できるものとする。

㋐　5.0×10^{-4}　㋑　1.0×10^{-3}　㋒　5.0×10^{-3}　㋓　1.0×10^{-2}

問2　加えた炭酸カルシウムの質量が2.00 gの場合，反応後の炭酸カルシウムの物質量として最も適切な値を㋐～㋓の中から一つ選べ。

㋐　すべて反応して残らない　㋑　5.0×10^{-3} mol残る

㋒　1.0×10^{-2} mol残る　㋓　1.5×10^{-2} mol残る

問3　加えた炭酸カルシウムの質量が3.00gの場合，反応後の炭酸カルシウムの物質量として最も適切な値を㋐～㋓の中から一つ選べ。

㋐　すべて反応して残らない　㋑　5.0×10^{-3} mol残る

㋒　1.0×10^{-2} mol残る　㋓　1.5×10^{-2} mol残る

第２章　　結合と結晶

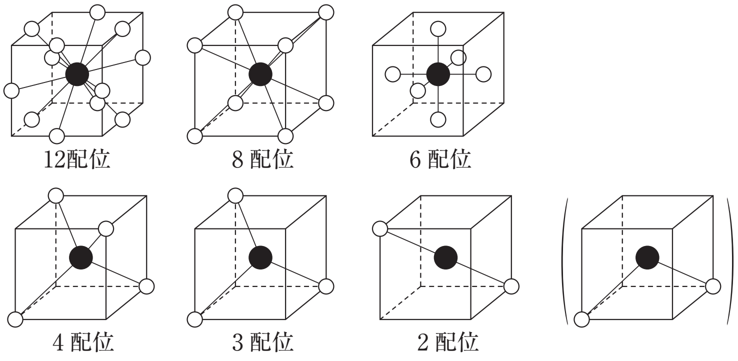
第３講

1　結晶と単位格子

多くの固体は結晶で存在している。結晶とは，粒子が規則正しく配列しているものである。よって，最小の繰り返し単位を取り出して考えるとわかりやすい。これが単位格子である。その結晶がどんな単位格子になるのか，それはどんな結合をしているかで決まる。

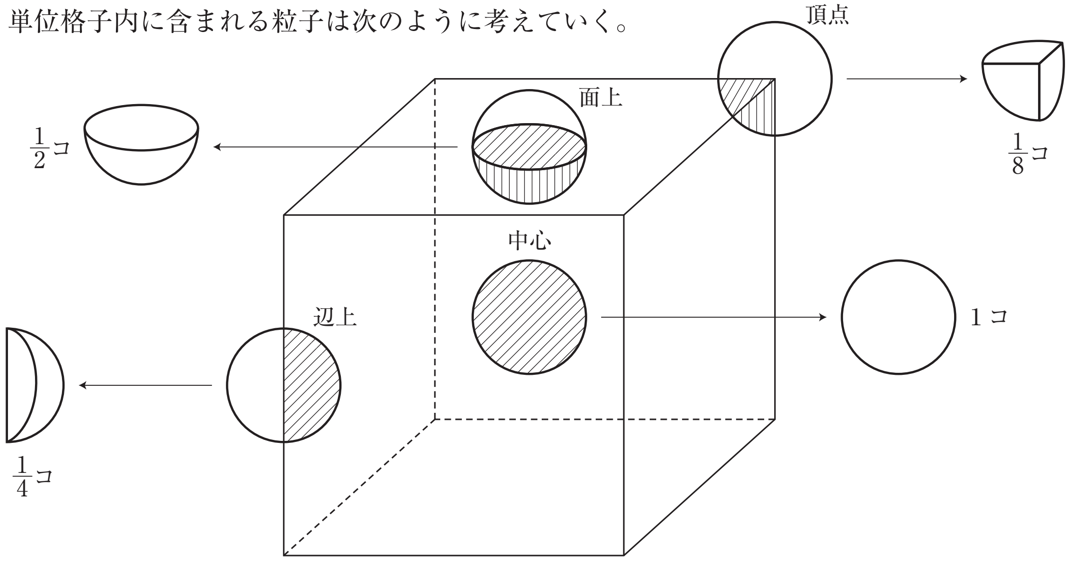
(1)　配位数

結晶構造をとらえるとき，1つの粒子が何個の粒子に囲まれているかに注目するとよい。それが配位数であり，最近接粒子数ともいう。配位数の最大値は12であるため，各結晶構造は，配位数が12以下でかつ対称性の高い構造のみとなる。



(2)　粒子数

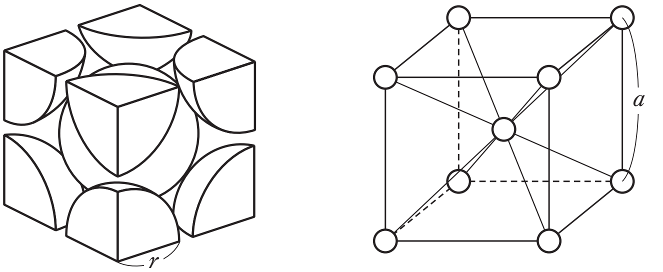
単位格子内に含まれる粒子は次のように考えていく。



2　金属結晶

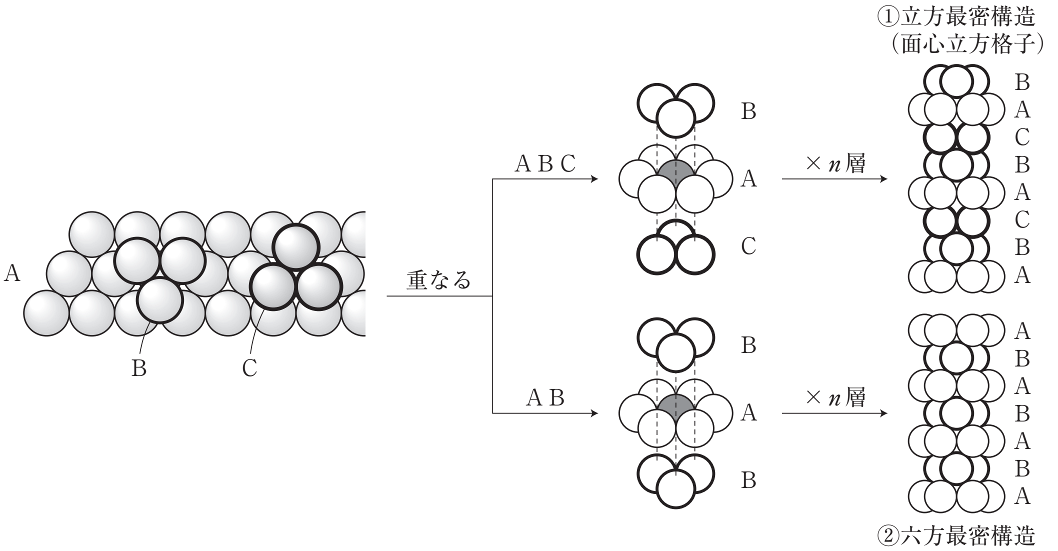
金属結合は金属の陽イオンと自由電子による結合である。よって，自由電子が金属イオンをつなぎとめやすいよう，金属イオンはできるだけ密になっていなくてはならない。よって配位数の大きな構造となる。

(1)　体心立方格子：配位数8



粒子数(n)	2
格子の一辺(a)と原子半径(r)の関係式	$r=\frac{\sqrt{3}}{4}a$
充填率	0.68(68%)

(2)　最密構造：配位数12



第3講　演習問題

1

金属には特有の光沢があり，電気や〔　ア　〕をよく伝える性質がある。また，展性や延性に富む。これらの性質は金属結晶の構造と関係がある。金属結晶では最外殻の電子が放出され，原子間を動き回ることによって陽イオンとなった金属原子同士を結びつけている。この電子を〔　イ　〕という。金属結晶の多くは，体心立方格子，〔　ウ　〕，六方最密構造のいずれかの構造をとる。①ナトリウムは，体心立方格子の結晶構造をとっている。体心立方格子では各原子が互いに〔　エ　〕個の原子と接していて，単位格子中に含まれる原子数は〔　オ　〕個である。金属は金などの一部を除き，酸素と反応して酸化物を形成する。ナトリウムは，空気中の酸素や水と反応しやすいので石油中に保存する。

問1　〔　　〕内のアからオに適切な語または数字を入れよ。

問2　下線①のナトリウムの結晶は図1のような構造である。次の問いに答えよ。

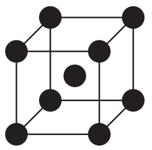


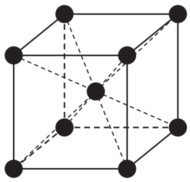
図1　ナトリウムの結晶構造

(1)　ナトリウム結晶の単位格子の一辺の長さは4.3×10^{-8} cmである。この結晶1 cm^3中に何個のナトリウム原子が含まれるか。計算の過程を示し，答えは有効数字2桁で表せ。ただし$(4.3)^3 = 79.5$とする。

(2)　このナトリウムの結晶の密度は何 g/cm^3か。答えは有効数字2桁で表せ。ただし，原子量はNa＝23とし，アボガドロ定数$N_A = 6.02 \times 10^{23}$ (/mol)とする。

第3講　確認テスト

1　ナトリウムの結晶構造は，体心立方格子であり，単位格子の一辺の長さは4.3×10^{-8} cm である。次の問いについて，㋐～㋓の中から適切な値を選べ。
ただし，アボガドロ定数$N_A = 6.0 \times 10^{23}$/mol，原子量はNa＝23とし，$\sqrt{3} = 1.7$とする。



問1　ナトリウム1 molの結晶の体積は何cm^3か。

㋐　11.9 cm^3　　㋑　23.9 cm^3　　㋒　47.6 cm^3　　㋓　71.4 cm^3

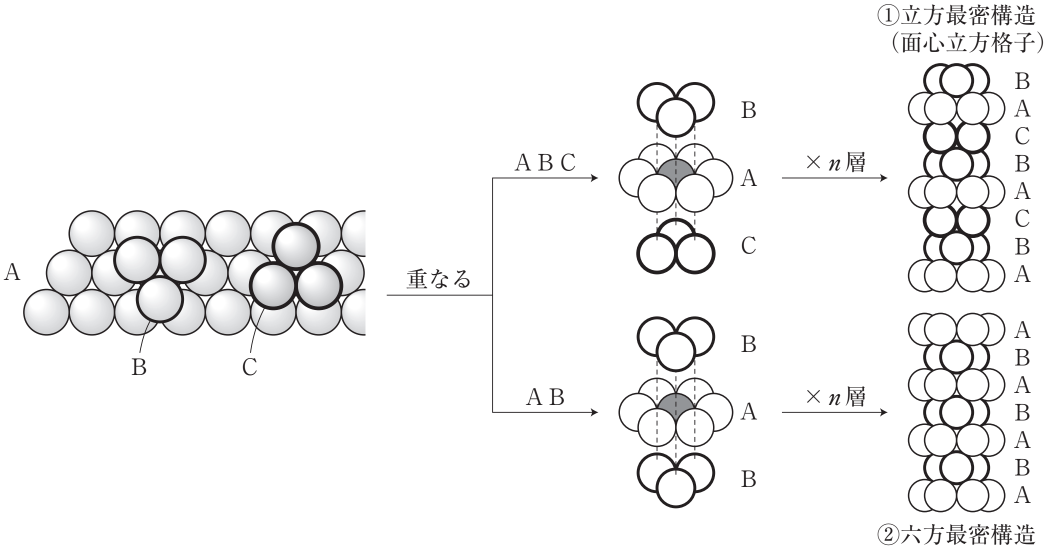
問2　ナトリウム結晶の密度は何g/cm^3か。

㋐　0.32 g/cm^3　　㋑　0.48 g/cm^3　　㋒　0.96 g/cm^3　　㋓　1.93 g/cm^3

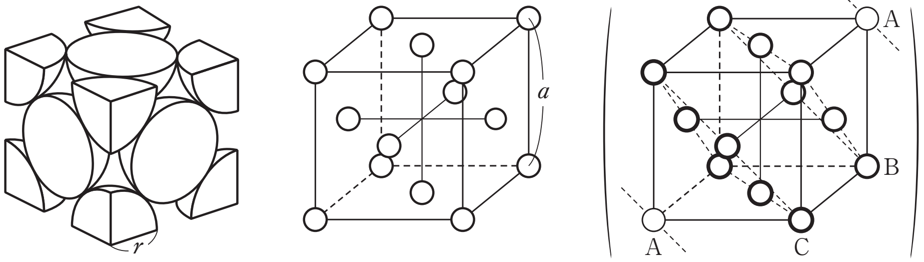
第４講

2　金属結晶（第3講からの続き）

(2)　最密構造：配位数12

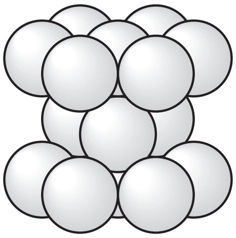


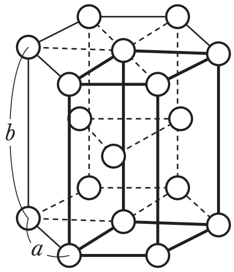
①面心立方格子



粒子数(n)	4
格子の一辺(a)と 原子半径(r)の関係式	$r=\dfrac{\sqrt{2}}{4}a$
充填率	0.74（74％）

②六方最密構造





粒子数(n)	6 (単位格子中；2)
格子底辺の一辺(a)と 原子半径(r)の関係式	$r=\dfrac{a}{2}$
格子の高さ(b)と 原子半径(r)の関係式	$b=\dfrac{4\sqrt{6}}{3}r$
充填率	0.74(74％)

⑶　金属結晶の性質

・電気伝導性
・熱伝導性
・延性，展性
・金属光沢

第4講　演習問題

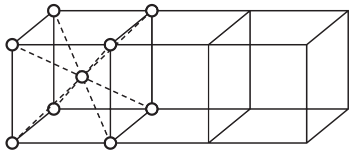


図1

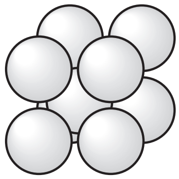


図2

2　結晶の構造に関する次の文章を読み，問1～問6に答えよ。

金属結晶中の原子は，図1に示すような(　①　)格子，それに比べて充塡率が高い(　②　)構造や面心立方格子という規則的に配列した構造をとる。また，図1には単位格子の右側に同様の単位格子が繰り返し並んでいることを示す立方体が描かれている。1つの原子に最も近接している原子の数を配位数と定義すると，(　①　)格子を構成する原子の配位数は(　③　)である。それに対して(　②　)構造と面心立方格子を構成する原子の配位数は12である。図1の球で示された原子9個を金属結晶中から取り出すと，図2のような原子9個からなる集合体ができる。このようないくつかの原子から構成される原子の集合体をクラスターと呼ぶ。この図2に示したクラスターには，金属結晶中と同じ配位数を持つ原子と，金属結晶中よりも少ない配位数を持つ原子がある。それぞれを内殻原子，露出表面原子と呼ぶ。この露出表面原子の中心を頂点とする多面体を考えると，このクラスターは六面体になっている。

金属原子1.40×10^{-3}molから，クラスターをある条件で合成したところ，すべて同じ原子数を持つ6.48×10^{19}個のクラスター(A)が得られた。このクラスター(A)に含まれる原子の配列は，面心立方格子の金属結晶中の原子の配列と同一であった。また，クラスター(A)の露出表面原子1原子に対して，ある分子(B)が1分子結合する。合成された6.48×10^{19}個のクラスター(A)に，7.78×10^{20}個の分子(B)が結合した。

問1　文中の空欄(　①　)～(　③　)に当てはまる語句を答えよ。

問2　クラスター(A)1個に含まれる原子の個数を答えよ。

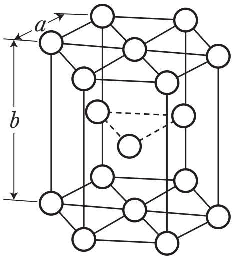
問3　クラスター(A)1個に含まれる露出表面原子の個数を答えよ。

問4　金属原子の半径をrとしたとき，クラスター(A)のある露出表面原子の中心から別の露出表面原子の中心を結んだ線分で最も短いものと最も長いものの長さを答えよ。

問5　クラスター(A)の露出表面原子の配位数を答えよ。

問6　クラスター(A)の露出表面原子の中心を頂点とする多面体を考えると，クラスター(A)は何面体であるかを答えよ。

3　次の空欄(A)～(C)に当てはまるものを，それぞれ(イ)～(ホ)から選びなさい。



Znの結晶は一般に六方最密構造に分類されるが，実際には，右図において各辺の長さをaおよびbとしたとき，$b > \frac{2\sqrt{6}}{3}a$である。このとき，原子の半径は(　A　)と表される。右図の六角柱の中には(　B　)個の原子が含まれている。Znの原子量をM，アボガドロ定数をNとすると，Znの結晶の密度は(　C　)と表わせる。

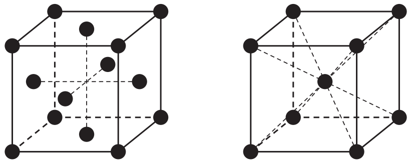
A：(イ) $\frac{a}{2}$　(ロ) a　(ハ) $\frac{\sqrt{6}}{8}b$　(ニ) $\frac{\sqrt{6}}{4}b$　(ホ) $\frac{\sqrt{12a^2+9b^2}}{12}$

B：(イ) 4　(ロ) 6　(ハ) 10　(ニ) 12　(ホ) 17

C：(イ) $\frac{\sqrt{3}M}{3a^2bN}$　(ロ) $\frac{4\sqrt{3}M}{9a^2bN}$　(ハ) $\frac{2\sqrt{3}M}{3a^2bN}$　(ニ) $\frac{4\sqrt{3}M}{3a^2bN}$　(ホ) $\frac{8\sqrt{3}M}{3a^2bN}$

第4講　確認テスト

1　アルミニウム結晶の単位格子は面心立方格子であるのに対し，ナトリウム結晶の単位格子は体心立方格子である。下記の問いに答えよ。



問1　以下の(a)～(d)の記述で正しいものはいくつあるか。下の㋐～㋓の中から選べ。

(a)　単位格子中の原子の数はナトリウム結晶の方が多い。

(b)　一つの原子を囲んでいる原子の数はナトリウム結晶の方が多い。

(c)　単位格子中での原子の体積の占める割合を充填率という。充填率が大きいのはアルミニウム結晶である。

(d)　アルミニウム結晶の単位格子の一辺の長さは0.405 nm，ナトリウム結晶の単位格子の一辺の長さは0.428 nmである。金属原子の半径が短いのはアルミニウムである。($nm = 10^{-9} m$)

㋐　1　　㋑　2　　㋒　3　　㋓　4

問2　アルミニウム結晶の単位格子の一辺の長さは0.405 nmである。このとき，アルミニウムの密度はいくらか。次の㋐～㋓の中から適切な値を選べ。ただし，アルミニウムの原子量は27とする。

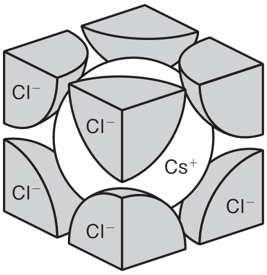
㋐　1.35 g/cm^3　　㋑　2.70 g/cm^3　　㋒　4.05 g/cm^3　　㋓　5.40 g/cm^3

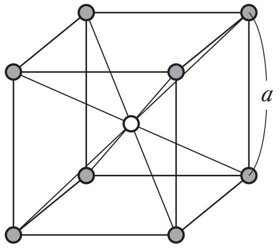
第5講

3　イオン結晶

イオン結合は陽イオンと陰イオンの間に働くクーロン力による結合である。よって，できるだけたくさんの反対符号のイオンに囲まれたほうがよいため，配位数の大きな構造になる。ただし，陽イオンと陰イオンは大きさが異なるため，最大配位数の12をとることはできない。

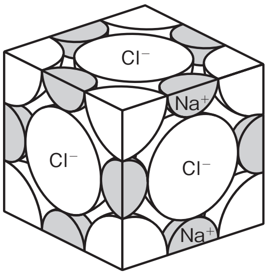
(1)　塩化セシウム型：配位数８

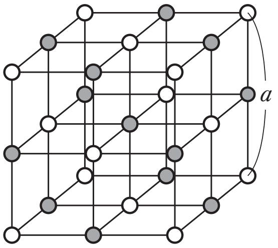




粒子数(n)	Cs^+：1　Cl^-：1　CsCl：1
格子の一辺の長さ(a)とイオン半径(r_+，r_-)の関係式	$\frac{\sqrt{3}}{2}a=(r_++r_-)$
限界半径比$\left(\frac{r_+}{r_-}\right)$	0.73

(2)　塩化ナトリウム型：配位数６





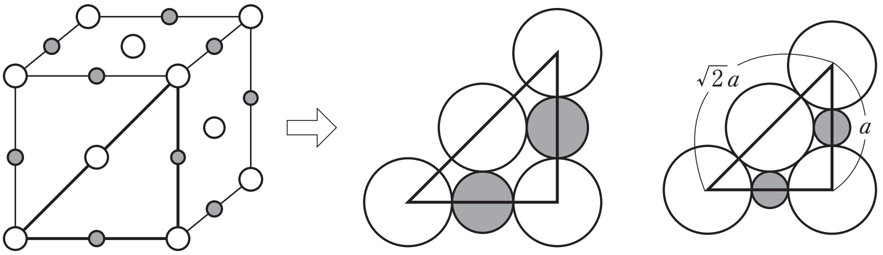
粒子数(n)	Na^+：4　Cl^-：4　NaCl：4
格子の一辺の長さ(a)とイオン半径(r_+，r_-)の関係式	$a=2(r_++r_-)$
限界半径比$\left(\frac{r_+}{r_-}\right)$	0.41

(3)　限界半径比$\left(\dfrac{r_+}{r_-}\right)$

半径の小さい陽イオンのまわりにたくさんの陰イオンが集まると，陰イオン同士が接触してしまう。よって配位数が大きければよいというわけではない。

ある結晶構造をとるために必要な，陰イオンの半径 r_- に対する陽イオンの半径 r_+ の割合，すなわち $\dfrac{r_+}{r_-}$ が限界半径比である。

例　塩化ナトリウム型　　　　　　　　　　（安定）　　　　　（不安定）



このとき　$\dfrac{2(r_+ + r_-)}{4r_-} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}$

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1$$

（これより●は大きくなくてはならない。）

(4)　性質

・硬いがもろい

・結晶は電気を通さないが融解液や水溶液にすると電気を通す

・融点はイオン間距離とイオンの価数で決まる

クーロン力

$$f = k \times \frac{Z_+ \cdot Z_-}{r^2}$$

（参考）

	$Z_+ \cdot Z_-$	r(nm)	融点(℃)		$Z_+ \cdot Z_-$	r(nm)	融点(℃)
NaF	1	0.231	993	CaF_2	2	0.236	1360
NaCl	1	0.282	800	BaF_2	2	0.268	1280
NaBr	1	0.298	755	CaO	4	0.240	2572
NaI	1	0.323	651	BaO	4	0.276	1923

第5講　演習問題

4　次の文章を読んで問1～問3に答えよ。必要ならば$\sqrt{2}=1.4$，$\sqrt{3}=1.7$，$\sqrt{5}=2.2$の値を用いよ。数値で答える必要がある箇所では整数が妥当と思われるものを除いて有効数字2桁で答えよ。

イオン結晶は，陽イオンと陰イオンが静電気的な引力によって結びつくイオン結合によってできている結晶で，NaClやMgO等がある。NaClをイオンの化学式で表すとNa^+Cl^-となり，同様にMgOでは［ア］となる。NaCl結晶は図1の実線で示した立方体の単位格子からなる。Na^+とCl^-のイオンは，単位格子あたりともに正味［イ］個ずつ存在する。したがってNaCl結晶$1\,nm^3$あたりに存在するNa^+とCl^-のイオン数はともに［ウ］個である。次に図中の矢印で示す3点a，b，cまたはa，b，dを通る2つの平面を考える。このような平面を格子面と呼ぶことにする。平面abc内に中心を持つNa^+とCl^-の，平面abc $1\,nm^2$あたりのイオン数はそれぞれ［エ］個と［オ］個である。一方，平面abd内に中心を持つNa^+とCl^-の，平面abd $1\,nm^2$あたりのイオン数はそれぞれ［カ］個と［キ］個である。

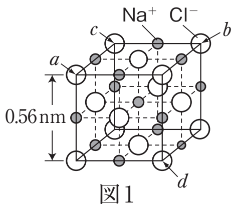


図1

イオン結晶は衝撃に対してもろく，一定の方向に割れやすい。すなわち，衝撃が加わるとイオンの位置が格子面に沿ってずれ，そこを境に結晶は割れる。NaCl結晶では①平面abdに平行な格子面に沿ってよりも，平面abcに平行な格子面に沿って割れやすい。

問1　［ア］に適切なイオンの化学式を記入せよ。

問2　［イ］～［キ］に適切な数値を記入せよ。

問3　下線部①の理由を記せ。

[5] イオン結晶の結晶格子に関する以下の記述を読み，問1～問4に答えよ。
必要ならば$\sqrt{2}=1.414$，$\sqrt{3}=1.732$の値を用いよ。

イオン結晶では，陽イオンと陰イオンが規則正しく配列して結晶格子を形成している。ハロゲン化アルカリ金属塩は塩化ナトリウム型構造(図1)または塩化セシウム型構造(図2)をとる。各イオンが球形であるとみなし，イオン半径が構造によらないとすると，イオンの立体配置を考えることによって結晶構造の安定性について考察することができる。図3は塩化ナトリウム型構造の断面図(図1の破線で示した立方体の一つの面)を表したものである。この図のように，陽イオンと陰イオンの半径比の違いにより3つの状態が考えられる。陽イオンと陰イオンの間には静電引力が働くので，図3の(i)，(ii)のように陽イオンと陰イオンが接触している状態は安定である。一方，図3(iii)では互いに反発しあう陰イオンのみが接触するため結晶格子が不安定になりやすい。

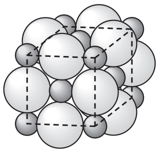


図1

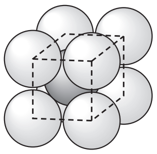


図2

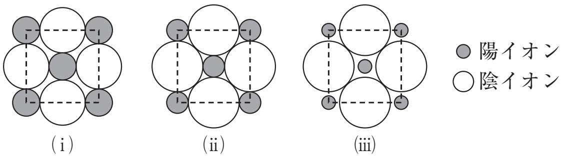


図3

アルカリ金属Aとハロゲン X のイオン半径をそれぞれr_A，r_X($r_A < r_X$)とすると，塩化ナトリウム型構造ではイオン半径比r_A/r_Xの値が[(a)]のとき，図3(ii)のように陽イオンと陰イオンだけでなく陰イオン同士も互いに接する状態となる。一方，イオン半径比が[(a)]より大きいときには図3(i)，小さいときには図3(iii)の状態になる。以上のことから，[(a)]は塩化ナトリウム型構造において安定な結晶構造を与える最小のイオン半径比と考えられる。塩化セシウム型構造についても図2のイオンの立体配置を考えることによって，最小イオン半径比が[(b)]と計算される。

イオン半径比が[(a)]，[(b)]のいずれの値よりも大きい場合には，塩化ナトリウム型構造と塩化セシウム型構造のどちらの結晶構造もとりうる。この場合，(1)<u>塩化セシウム型構造は塩化ナトリウム型構造より高密度である</u>ため，塩化セシウム型構造がより安定となる。

問1　塩化ナトリウム型構造と塩化セシウム型構造において，一つの陽イオンが接することのできる最大の陰イオンの数(配位数)をそれぞれ記せ。

問2　[(a)]，[(b)]に入る値を有効数字3桁で求めよ。

問3　下線部(1)に関連して，ハロゲン化アルカリ金属塩AXにおいてイオン半径比が塩化セシウム型構造の最小値に等しい場合の，塩化ナトリウム型構造と塩化セシウム型構造の密度(単位g/cm^3)をAXのモル質量M(g/mol)，アボガドロ定数N_A(/mol)，陰イオン半径をr_X(cm)を用いて表せ。ただし，平方根や分数については計算しなくてよい。

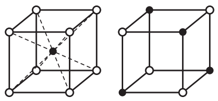
問4　塩化ナトリウム型構造をとるNaClとNaBrの融点はそれぞれ801℃と747℃である。NaBrの融点がNaClに比べて低い理由を「NaBrはNaClに比べて」に続く30字以内の文で説明せよ。

第5講　確認テスト

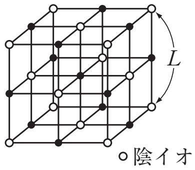
1

　イオン結晶は，陰イオンと陽イオンが静電気力によって引き合うイオン結合からつくられている、そのため，(a)<u>イオン結晶はたたくと割れ，堅くてもろい</u>。通常，イオン結晶では陰イオンのサイズが陽イオンよりも大きいため，陰イオンがつくる空間のすきまに陽イオンを取り込んだ構造をもつ。電荷の符号が異なったイオン同士には引力が働き，同じイオン同士には反発力がはたらく。そのため，イオン結晶は陽イオンと陰イオンのサイズの違いによって配列構造が違ってくる。図Ⅰ，Ⅱにおいて，陰イオンは○で，陽イオンは●で表されている。これらの図を参考にして，問(1)～(3)に答えよ。

図Ⅰ



図Ⅱ



(1)　①図Ⅰ－(a)の陽イオンが8つの陰イオンに囲まれた場合，②図Ⅰ－(b)の陽イオンと陰イオンを互いに立方体の頂点に配置した場合について，それぞれのイオン半径比(r_+/r_-)を求め，最も当てはまる数値を次からそれぞれ選べ。
　ただし，陰イオンと陽イオンの半径を，それぞれr_-およびr_+とする。また，陰イオンと陽イオンおよび陰イオン同士は接しているものとし，イオンをすべて剛体球として考えるものとする。

①　㋐　$\sqrt{3}$　　㋑　$\sqrt{3}-1$　　㋒　$\dfrac{1}{\sqrt{3}-1}$　　㋓　$1-\sqrt{3}$

②　㋐　$\sqrt{2}$　　㋑　$\sqrt{2}-1$　　㋒　$\dfrac{1}{\sqrt{2}-1}$　　㋓　$1-\sqrt{2}$

(2)　下線部(a)に示したように，イオン結晶がたたくと割れ，堅くてもろい性質をもつ理由として，最も適当なものを次から選べ。

㋐　イオン結晶をたたいて変形させたとき，粒子の位置がずれ，同符号の電荷をもつイオン同士が向かい合い反発力が働くため。

㋑　イオン結晶をたたいて変形させたとき，粒子の位置がずれ，異符号の電荷をもつイオン同士が向かい合い引力が働くため。

㋒　イオン結晶をたたいて変形させたとき，粒子の位置がずれても，新たな位置で周囲のイオンと結合できるため。

㋓　イオン結晶のイオン同士の結合が弱く，やわらかいため。

(3)　図Ⅱのイオン結晶の陰イオンの半径をr_-(cm)，単位格子の一辺の長さをL(cm)，式量をM，アボガドロ数をN_Aとするとき，結晶の密度d(g/cm^3)は［　　］と表せる。［　　］に当てはまる最も適切な数式を次から選べ。ただし，陰イオンと陽イオンおよび陰イオン同士は接しているものとし，イオンをすべて剛体球として考えるものとする。

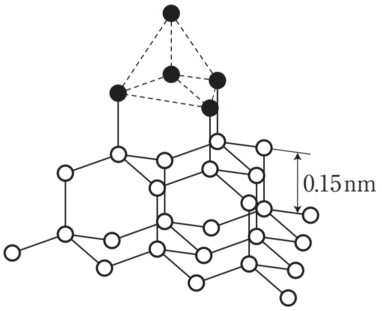
㋐ $\dfrac{\sqrt{2}M}{2(r_-)^3N_A}$　　㋑ $\dfrac{\sqrt{2}M}{4(r_-)^3N_A}$　　㋒ $\dfrac{\sqrt{2}M}{8(r_-)^3N_A}$　　㋓ $\dfrac{\sqrt{3}M}{2(r_-)^3N_A}$

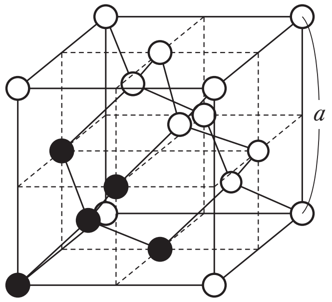
第６講

3　共有結合結晶

　共有結合は，非金属原子が不対電子を出し合って電子対をつくり，それを共有することによってできる結合である。共有できるのは最外殻の電子であるため，最大で8個すなわち4対である。この共有結合のみでできているのが共有結合結晶であり，4対全てを共有するため，配位数は4である(黒鉛は例外)。

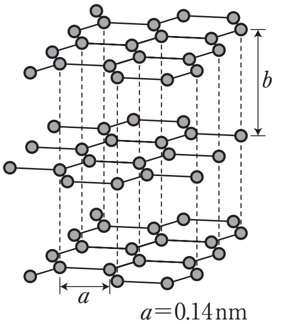
(1)　ダイヤモンド型



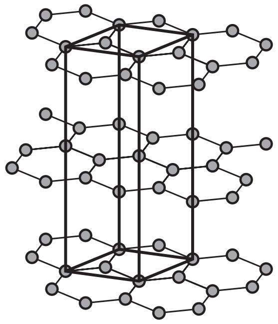


粒子数(n)	8
格子の一辺の長さ(a)と原子半径(r)の関係式	$r=\dfrac{\sqrt{3}}{8}a$
充塡率	0.34(34%)

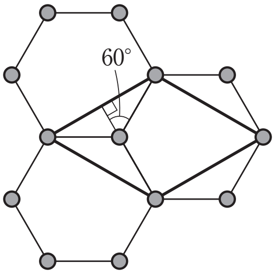
⑵　**黒鉛**



a＝0.14 nm
b＝0.34 nm



単位格子は左図の太線で囲んだ四角柱となる。
底面は下図の太線部分である。



⑶　**性質**

・非常に硬く融点も高い

・黒鉛は層状構造であり，層間ははがれやすく，電気伝導性がある。

第6講　演習問題

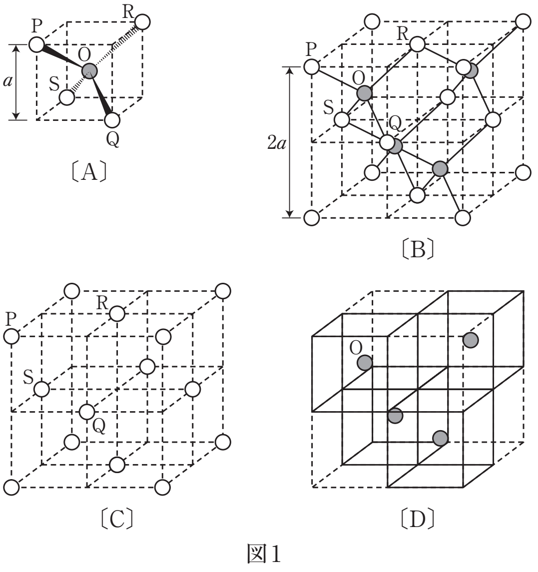
6　ダイヤモンドに関する次の文章を読んで，問1～問3に答えよ。

ダイヤモンドは炭素原子どうしが共有結合により三次元的につながった，極めて硬く，また融点が高い物質である。全ての炭素原子はそれぞれ等距離にある隣の4つの炭素原子と結合している。密度を測定することにより，炭素―炭素結合の長さを求めることができる。一つの炭素原子の近傍の構造として，図1〔A〕のように立方体の中心(O)と，4つの頂点(P，Q，R，S)のみに炭素原子が位置した構造を考え，この立方体の一辺の長さをa(m)，炭素―炭素結合の長さをd(m)とする。ダイヤモンドの結晶の単位格子は，〔B〕に示すように一辺が$2a$の立方体であり，その中に〔A〕の立方体が互いに辺を共有しながら4個含まれている。すなわち，単位格子〔B〕は，面心立方格子の構造〔C〕と，それと同じ大きさの立方体を8等分した一辺がaの小さな立方体のうち，実線で示した4個の立方体の中心に炭素原子が存在する構造〔D〕を重ね合わせたものに一致する。

問1　ダイヤモンドの密度は3.5 g/cm^{3}である。この値を用いて，単位格子〔B〕の体積をm^{3}の単位で求め，有効数字2桁で答えよ。計算過程も示せ。

問2　炭素―炭素結合の長さdをaを用いて表せ。

問3　$\sqrt{3}=1.7$としてd^3の値を求め，有効数字2桁で答えよ。計算過程も示せ。

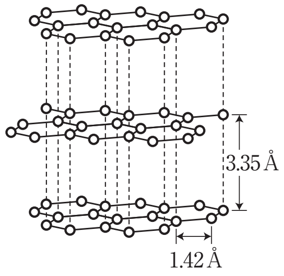


〔A〕　〔B〕　〔C〕　〔D〕

図1

7　次の□に当てはまる数値を有効数字3桁で答えよ。

黒鉛の密度は右図より□g/cm^{3}と計算される。ただし，1Å＝1×10^{-8}cmである。（計算にあたっては$1.42^2\times3.35\times\sqrt{3}=11.7$とせよ。）

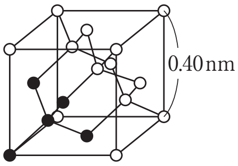


図

第６講　確認テスト

1　次の問いに答えよ。

⑴　ダイヤモンドは，右図に示した一辺の長さが0.40nmの立方体が繰り返された結晶である。この結晶の密度(g/cm^3)に最も近い値を次から選べ。



図

㋐　0.5 g/cm^3
㋑　1.5 g/cm^3
㋒　2.0 g/cm^3
㋓　2.5 g/cm^3

⑵　⑴のときの炭素原子間の距離(nm)として最も近い値を次から選べ。

㋐　0.044 nm
㋑　0.087 nm
㋒　0.132 nm
㋓　0.173 nm

第7講

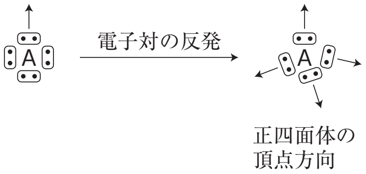
4　分子結晶

共有結合(または配位結合)によってできた分子が分子間力によって集まったのが分子結晶である。共有結合とは違い，方向性がないため，最密構造になりやすい。ただし，氷のように水素結合を形成する結晶は，方向性をもつため，配位数が比較的小さい隙き間の多い構造になる。

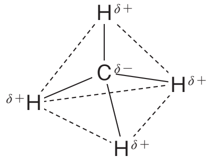
(1)　分子の構造と極性

原子の周りに，何対の電子対があるかで決まる(このとき，二重結合や三重結合もそれぞれ一対と考える)。それぞれの電子対は反発が最小になるように配置される。
また，分子全体で電荷の偏りを生じるとき，その分子を極性分子といい，分子全体で電荷の偏りを持たないとき，その分子を無極性分子という。

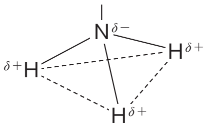
・<u>4対のとき(単結合×4)→正四面体</u>



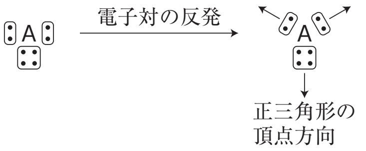
例　正四面体
(無極性分子)



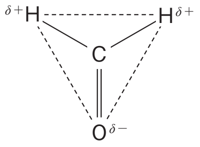
三角すい
(極性分子)



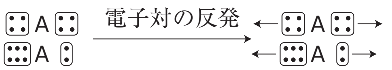
・<u>3対のとき(単結合×2＋二重結合×1)→正三角形</u>



例　(極性分子)



・<u>2対のとき(三重結合×1＋単結合×1，または二重結合×2)→直線</u>



例　(無極性分子)

$\overset{\delta-}{O}=\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$

(無極性分子)

$\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{C}\equiv\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{H}$

⑵　分子間力

①ファンデルワールス力

分子を構成する原子は，原子核を中心に電子が運動している。それにより，各瞬間をとってみると部分的に極性を生じている。この瞬間的な極性によるごく弱い引力をファンデルワールス力という。

ファンデルワールス力は極性の原因である電子の数に比例する。電子の数と陽子の数は一致しており，陽子が増えると分子量も大きくなるため，ファンデルワールス力は分子量に比例する。

また，分子量がほぼ等しい分子では，表面積が大きいほどファンデルワールス力は強くなる。球体に近づくほど表面積は小さくなるため，球体に近い分子はファンデルワールス力が弱く，融点沸点が低い。

例題　沸点の高い順に並べよ。

1. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
2. $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$
3. $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$

解：1＞2＞3

②極性引力

分子全体で極性をもつ極性分子は，その極性により分子間に引力を生じている。これが極性引力である。

・水素結合

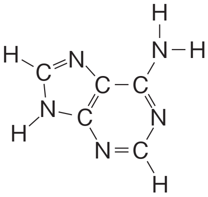
電気陰性度が大きく，非共有電子対をもつF，O，N原子がH原子を挟み込んだ形で結合したとき，水素結合とよぶ。一般にX−H…Yと表され，XとYは同じ原子でも異なる原子でもよい。

水素結合はファンデルワールス力の約10倍強いが，それでも共有結合の約10分の1の強さである。

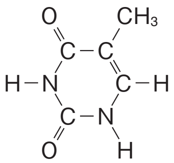
＊全ての結合を比較すると

共有結合＞イオン結合＞金属結合≫水素結合＞ファンデルワールス力

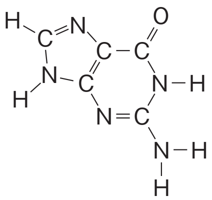
例題　次の図の中の水素結合の部分を\\\\\\\\\\でつなげ。



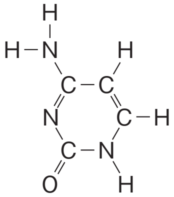
アデニン



チミン



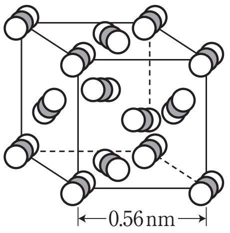
グアニン



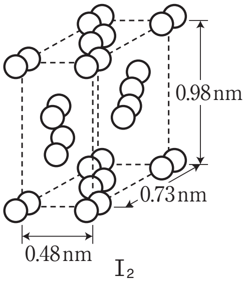
シトシン

(3)　分子結晶

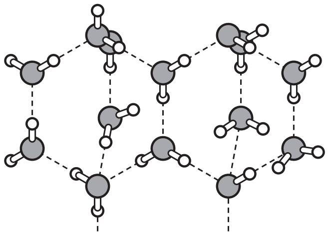
分子が分子間力により集まった結晶が分子結晶である。結晶構造は多様であるが，無極性分子の結晶は面心立方格子になることが多い。



CO_2



I_2



H_2O（氷）

水素結合により正四面体構造となり，すき間が多い。

(4)　性質

・融点が低く，昇華性を持つものも多い

・やわらかい

5　まとめ

	金属結晶	イオン結晶	共有結合結晶	分子結晶
構成元素	金属	金属＋非金属	非金属(14族)	非金属
構成粒子	陽イオン＋自由電子	陽イオン＋陰イオン	原子	分子
結合の種類	金属結合	イオン結合	共有結合	分子内：共有結合 分子間：分子間力
化学式	組成式	組成式	組成式	分子式
融点	低い～高い	高い	非常に高い	低い
電気伝導性	あり	固体はなし 融解，溶解させるとあり	なし 黒鉛はあり	なし
機械的性質	延性・展性あり	硬いがもろい	非常に硬い	やわらかい

☆結合をきちんと理解し，単位格子の粒子数，密度，粒子半径，充填率などの基礎事項を徹底しておこう。そうすれば，見慣れないものが出てもきちんと対応できるはずである。

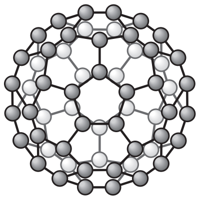
第7講　演習問題

8　次の文章を読み，問1および問2に答えよ。

炭素にはいくつかの(　ア　)が存在する。例えば，二次元結晶となる炭素の(　ア　)としてはグラフェンがある。グラフェンは正六角形の格子が原子1個分の厚さで平面状に繋がった二次元結晶であり，炭素分子が蜂(はち)の巣(す)状に並んでいる。グラフェンは炭素が持つ価電子のうち(　イ　)個を使って共有結合しており，残る価電子は結晶表面を(　ウ　)できるため，電気伝導性を(　エ　)。2010年にガイムとノボセロフはグラフェンの研究によってノーベル物理学賞を受賞した。グラフェンが層状に重なったものがグラファイト(黒鉛)である。層と層の間は弱い(　オ　)で結合している。そのため，グラファイトは層状にはがれやすいという性質を持つ。

グラフェンに関連した(　ア　)として，グラフェンが筒状になったような構造を持つカーボンナノチューブや，炭素原子60個からなるサッカーボール状の構造を持つC_{60}フラーレンなどがある。1996年にはC_{60}フラーレンの発見によりノーベル化学賞がクロトー，カール，スモーリーに与えられている。<u>C_{60}フラーレンは結晶構造を取る場合がある。このとき，C_{60}フラーレン分子を一つの粒子と考えると，立方体の各頂点および各面の中心にC_{60}フラーレン分子が位置する</u>。

問1　文章中の(　ア　)～(　オ　)に適切な語句または数字を記せ。



問2　下線部について，(1)～(4)に答えよ。

(1)　このような結晶格子を何と呼ぶか記せ。

(2)　1個のC_{60}フラーレン分子に隣接している他のC_{60}フラーレン分子の数を記せ。ただし，C_{60}フラーレン分子は球形で，隣接しているC_{60}フラーレン分子は互いに接しているものとする。

(3)　単位格子あたりの炭素原子数を記せ。

(4)　単位格子の一辺の長さを1.41×10^{-7}cmとするとき，C_{60}フラーレン結晶の密度(g/cm^3)を求め，有効数字2桁で記せ。ただし，アボガドロ定数N_Aは，6.02×10^{23}(/mol)とする。

第7講　確認テスト

1　次の文中，(A)，(B)，(C)にもっとも適合するものを，それぞれＡ群，Ｂ群，Ｃ群の㋐～㋓から選べ。ただし，アボガドロ定数は，6.0×10^{23} (/mol)，原子量はＨ＝1.0，Ｃ＝12，Ｏ＝16を用いよ。

ドライアイスは，二酸化炭素の分子が(A)により規則正しく配列した(B)である。この結晶格子は面心立方格子で，格子の一辺は0.57 nmであるので，その密度は(C) g/cm^{3}である。

Ａ群：	㋐　イオン結合	㋑　共有結合	㋒　配位結合	㋓　ファンデルワールス力
Ｂ群：	㋐　イオン結晶	㋑　共有結合結晶	㋒　非晶質	㋓　分子結晶
Ｃ群：	㋐　0.95	㋑　1.0	㋒　1.6	㋓　1.9

2

炭素の単体に炭素原子が60個，球状に配置されたC_{60}がある。この結晶ではC_{60}分子が最密に充填されている。C_{60}を球とみなし，中心間の距離を1.0 nmとすると，この結晶の密度(g/cm^3)はいくらか。最も近い値を次から選べ。

㋐　0.6 g/cm^3　　㋑　1.6 g/cm^3　　㋒　2.6 g/cm^3　　㋓　3.6 g/cm^3

第３章　気体

第８講

1　気体

気体に関する法則は，1600年代のボイルの法則，1700年代のシャルルの法則，そして1800年代の状態方程式というように，歴史的背景から学びがちである。もちろん歴史は大切である。しかし，気体の計算をマスターするために本当に必要なのは，気体とは何なのか，気体の体積・圧力とは何なのかを理解し，自分で状態方程式を説明できるようになることであろう。

⑴　気体

気体は分子の熱運動が激しく，分子間距離が大きいため，ファンデルワールス力をはじめとする分子間力がほぼ0である。それにより分子は自由に運動し，空間に分散していくため，体積は一定ではなく，空間全体に対する分子の大きさは無視できる状態である。

- 気体の体積 V（Volume）：気体が動き回れる空間の広さ。
- 気体の圧力 P（Pressure）：気体が容器に衝突する力を単位面積あたりで表したもの。
  1.013×10^5 Pa ＝ 760 mmHg ＝ 1 atm
- 気体の温度 T（Temperature）：空間の温度であるが熱運動の激しさを表すともいえる。
  セルシウス温度［℃］ではなく，絶対温度［K］で表す。

(2) 気体の状態方程式

理想気体は，分子間力と分子の体積(大きさ)を無視しているため，次の式が成立する。

$$PV=nRT$$

n：物質量 mol，R：気体定数 8.31×10^3 Pa・L/(mol・K)

これが状態方程式である。

また，物質量 $n=\dfrac{\text{質量}\,w}{\text{分子量}\,M}$ が成立するため，上記の式は次のように変形できる。

$$PV=\frac{w}{M}RT$$

よって密度を d (g/L) とすると，

$$M=\frac{w}{V}\cdot\frac{RT}{P}=d\cdot\frac{RT}{P}$$

となる。

以上より，

・気体の状態方程式から分子量を求めることができる
　　(分子量測定→デュマ法)
・PT 一定のもとでは，気体の分子量は密度に比例する

ことがわかる。

(3) 気体の計算

①変化がない場合

何も変化が起こってない場合，または比較する対象がない場合は状態方程式に数値を代入して，知りたいものを導くしかない。

例題　27℃，1.0×10^5 Pa で1.0 mol の N_2 の体積は何Lか。　**解**：25 L

②物理的変化がある場合

気体の置かれた環境に変化がある場合，すなわち物理的変化がある場合には，変わらないものに注目して立式していく。また，環境の異なる気体どうしは比較するときにも有効である。

例題　5.0 L の容器に N_2 が27℃，1.0×10^5 Pa で入っている。327℃に変えると圧力は何Paになるか。　**解**：2.0×10^5 Pa

〈参考〉：n と T が一定の場合→$P\propto V^{-1}$（ボイルの法則）
n と P が一定の場合→$V\propto T$（シャルルの法則）
P と T が一定の場合→一定体積中に含まれる気体の粒子数 n は，気体の種類によらず一定。
すなわち $V\propto n$（アボガドロの法則）

③化学的変化がある場合

気体が化学変化を起こした場合には，化学反応式を書き，反応前，変化量，反応後がわかる表をつくっていく。

例題　5.0 L の容器に CH_4 3.0 kPa，O_2 8.0 kPa でいれ，燃焼させた。このとき，反応後の容器の圧力は何kPaになるか。ただし，H_2O はすべて液体とし，反応前後で温度は変化しないものとする。　**解**：5.0 kPa

第8講　演習問題

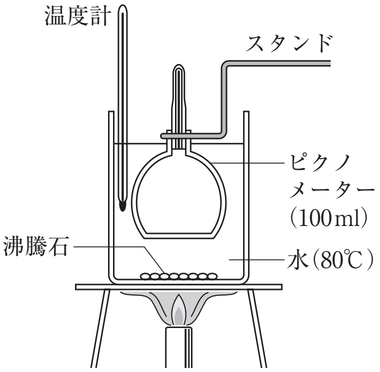
1

　理想気体は密度が測定できれば，状態方程式から分子量を求めることができる。以下のような実験により，27℃，1.00×10^5 Paのもとで揮発性の液体の蒸気密度を測定し，分子量を求めた。実験操作を読み，以下の問いに答えよ。ただし，気体定数は8.3×10^3 Pa･L/(mol･K)とする。

(実験)

　最初に，内容積が100 mLのピクノメーターの質量を測定すると30.50 gであった。次にこのピクノメーターに液体試料Aを約1 g入れ，図のように80℃に保った湯浴に沈めた。Aが全て蒸発したのを確認した後，ピクノメーターを湯浴から取り出し，直ちに室温まで冷却した。

　その後ピクノメーターのまわりの水滴を拭き取り，質量を測定すると30.785 gであった。



問1　液体試料Aの分子量を整数で求めよ。ただし，Aの蒸気圧は無視できるものとする。

問2　液体試料Aの蒸気圧を考慮すると，Aの分子量はいくらになるか整数で求めよ。ただし，27℃，1.00×10^5 PaにおけるAの飽和蒸気圧は0.145×10^5 Pa，空気の密度は1.1 g/Lとする。

第8講　確認テスト

1　次の各問に答えよ。ただし，気体定数は8.3×10^3 Pa・L/(mol・K)とする。また，原子量はH＝1.0，C＝12，O＝16，Cl＝35.5とする。

問1　標準状態(0℃，1.0×10^5Pa)で密度が1.34 g/Lを示す気体はどれか。

㋐　CO　　㋑　C_2H_6　　㋒　O_2　　㋓　HCl

問2　27℃，1.0×10^5 PaにおけるCH_4の密度(g/L)はいくらか。最も近い数値を選べ。

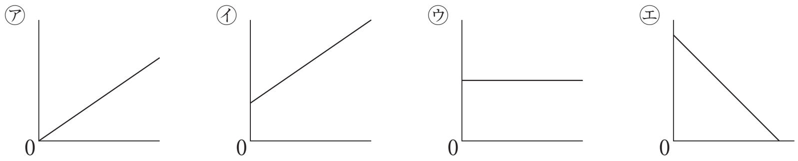
㋐　0.12　　㋑　0.27　　㋒　0.58　　㋓　0.65

問3　27℃，1.2×10^5 Paにおいて100 mL，0.31 gをしめる気体の分子量はいくらか。最も近い数値を選べ。

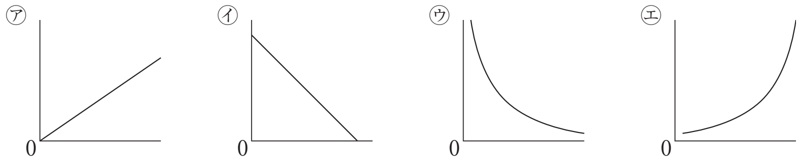
㋐　16　　㋑　32　　㋒　48　　㋓　64

問4　理想気体について，(1)～(3)の条件に当てはまるグラフを一つずつ選べ。ただし，グラフの原点はすべてゼロ(0)とする。

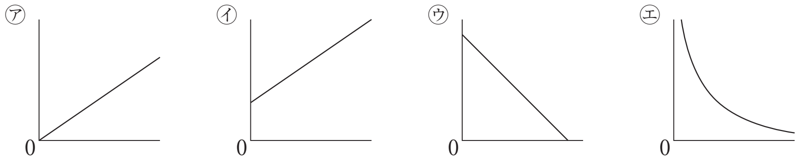
(1)　圧力を一定とし，縦軸を体積(L)，横軸をセルシウス温度(℃)としたとき，一定量の理想気体の示すグラフ



(2)　温度を一定とし，縦軸を圧力(Pa)，横軸を体積(L)としたとき，一定量の理想気体の示すグラフ



(3)　縦軸を圧力(Pa)×体積(L)，横軸を絶対温度(K)としたとき，一定量の理想気体の示すグラフ



第9講

(3) 気体の計算

①変化がない場合

何も変化が起こってない場合，または比較する対象がない場合は状態方程式に数値を代入して，知りたいものを導くしかない。

例題　27℃，1.0×10^5 Pa で 1.0 mol の N_2 の体積は何 L か。　解：25 L

②物理的変化がある場合

気体の置かれた環境に変化がある場合，すなわち物理的変化がある場合には，変わらないものに注目して立式していく。また，環境の異なる気体どうしは比較するときにも有効である。

例題　5.0 L の容器に N_2 が 27℃，1.0×10^5 Pa で入っている。327℃に変えると圧力は何 Pa になるか。　解：2.0×10^5 Pa

〈参考〉：n と T が一定の場合→$P\propto V^{-1}$（ボイルの法則）
n と P が一定の場合→$V\propto T$（シャルルの法則）
P と T が一定の場合→一定体積中に含まれる気体の粒子数 n は，気体の種類によらず一定。
すなわち $V\propto n$（アボガドロの法則）

③化学的変化がある場合

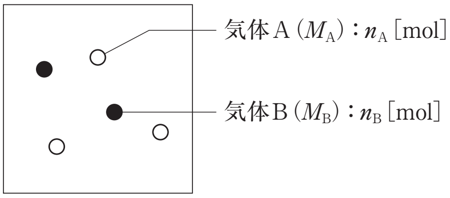
気体が化学変化を起こした場合には，化学反応式を書き，反応前，変化量，反応後がわかる表をつくっていく。

例題　5.0 L の容器に CH_4 3.0 kPa，O_2 8.0 kPa でいれ，燃焼させた。このとき，反応後の容器の圧力は何 kPa になるか。ただし，H_2O はすべて液体とし，反応前後で温度は変化しないものとする。　解：5.0 kPa

2　混合気体

一番身近な気体である空気は，主に窒素や酸素からなる混合気体である。このような混合気体をとらえていくときには，構成している気体ごと（空気なら窒素と酸素）にわけて考えていく。このとき，何に注目して気体をわけていくのかが鍵となる。

(1)　平均分子量



混合気体の場合，分子量は平均分子量で表す。

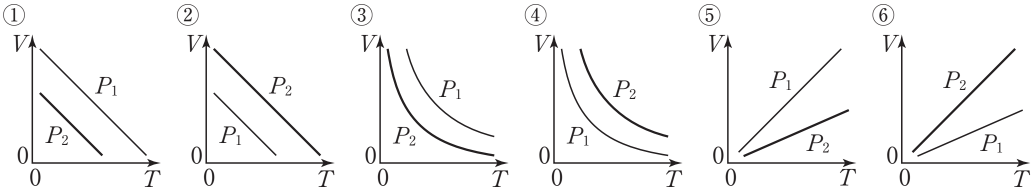
$$\overline{M} = M_A \times \frac{n_A}{n_A + n_B} + M_B \times \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

例題　メタンとプロパンの混合気体の密度は，同温同圧のアルゴンの0.8倍である。混合気体のメタンとプロパンの体積比はいくらか。　　**解**：3：4

第９講　演習問題

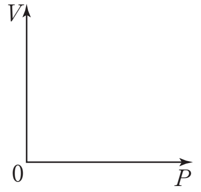
2

〔Ⅰ〕　一定質量の理想気体の圧力PをP_1またはP_2に保ったまま，温度Tを変化させる。このときの気体の温度Tと体積Vとの関係を表すグラフとして，最も適当なものを次の①～⑥の中から一つ選べ。ただし，$P_1 > P_2$とする。

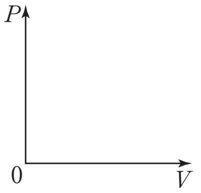


〔Ⅱ〕　理想気体を密閉容器に入れ，次の(1)(2)の操作を行った場合についての圧力Pと体積Vの関係をグラフで示せ。

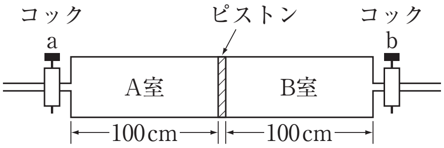
(1)　Pを一定にしてTをあげたのち，Tを一定にしてPを増加させる。



(2)　Vを一定にしてTをあげたのち，Tを一定にしてVを減少させる。



3　次の文章を読み，問１～問４に答えよ。ただし，気体定数は8.3×10^3 Pa・L/(mol・K)とする。



27℃，1.0×10^5 Paの大気中に，図のような両端にコックがついた断面積100 cm^{2}の円筒容器がおかれている。容器中には抵抗なく移動できるピストンが備えられており，A室とB室とに分けられている。A室とB室の容積をそれぞれV_A, V_Bとする。ピストンおよび円筒容器は他室に熱を伝えない。コックと円筒容器との間の体積は無視できるものとする。

はじめコックa，コックbはともに開いており，ピストンは中央にある。この状態から操作1～3を行った。

操作１：27℃においてコックbを閉め，コックaからA室にあらかじめ入っている空気を逃さないようにして0.080 molの水素をゆっくりと吹き込んだ後，コックaを閉じた。

操作２：次に，A室を27℃に保ったまま，B室を加熱してピストンを中央に戻した。

操作３：その後，A室内で点火して気体を完全燃焼させた。燃焼後，A室とB室の温度を27℃に戻した。

空気の体積百分率は酸素20％，窒素80％とする。また，27℃における水の蒸気圧および水(液体)の体積はともに無視できるものとする。

問１　操作１の後のA室とB室の容積比V_A/V_Bはいくらか。有効数字２桁で答えよ。

問２　操作２の後のB室の温度は何℃か。最も近い値をa)～e)から一つ選べ。

a)　32　　b)　47　　c)　65　　d)　80　　e)　87

問３　操作３の後のA室の状態として正しいものをa)～g)からすべて選べ。該当する選択肢がない場合は，zとせよ。

a)　水素が残っている。　　b)　水素は残っていない。

c)　酸素が残っている。　　d)　酸素は残っていない。

e)　気体の総物質量は燃焼前に比べて増加した。

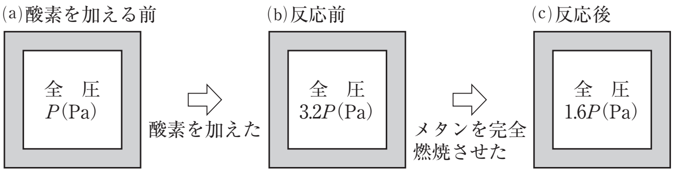
f)　気体の総物質量は燃焼前に比べて減少した。

g)　気体の総物質量は燃焼前と変わらない。

問４　操作３の後のA室とB室の容積比V_A/V_Bはいくらか。有効数字２桁で答えよ。

第９講　確認テスト

1　次の文を読んで，(1)～(4)に適切な式を選べ。



容器の容積は0.60Lで，各全圧は27℃での値とする。

図１

混合気体X中のメタンと窒素の組成を調べるために，以下の実験を行った。

まず，真空状態にした容器(容積0.60L一定)に混合気体Xを入れて密閉し，容器の温度を27℃にした。そのときの容器内の気体の全圧はP(Pa)であった(図1(a))。さらに，容器の温度を27℃に保ちながら，容器内に酸素を4.4×10^{-2}mol加えたところ，容器内の気体の全圧は3.2P(Pa)になった(図2(b))。

次に，容器内のメタンと酸素を反応させ，メタンを完全燃焼させた。燃焼によって，メタンは完全に消費された。反応後，容器の温度を27℃にしたときの容器内の気体の全圧は1.6P(Pa)になった(図1(c))。このとき，メタンの燃焼によって生成した水はすべて凝縮して液体になり，その体積は容器の体積に比べて非常に小さく，無視できるものとする。

以上のことから，27℃における容器内の各気体の分圧を考えてみよう。容器内の窒素の分圧は実験を通して［(1)］(Pa)であり，反応後の容器内(図1(c))の酸素の分圧は［(2)］(Pa)である。また，酸素を加える前(図1(a))と反応前の容器(図1(b))のメタンの分圧と，反応後の容器内(図1(c))の二酸化炭素の分圧はいずれも［(3)］(Pa)である。さらに，混合気体X中のメタンと窒素の物質量比は［(4)］であることがわかる。

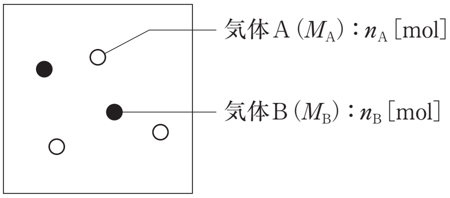
(1)の解答群；㋐　0.1P　㋑　0.2P　㋒　0.3P　㋓　0.4P
(2)の解答群；㋐　0.5P　㋑　0.6P　㋒　0.8P　㋓　P
(3)の解答群；㋐　0.8P　㋑　P　㋒　1.2P　㋓　1.4P
(4)の解答群；㋐　1：4　㋑　2：3　㋒　3：2　㋓　4：1

第10講

2　混合気体

一番身近な気体である空気は，主に窒素や酸素からなる混合気体である。このような混合気体をとらえていくときには，構成している気体ごと(空気なら窒素と酸素)にわけて考えていく。このとき，何に注目して気体をわけていくのかが鍵となる。

(1)　平均分子量



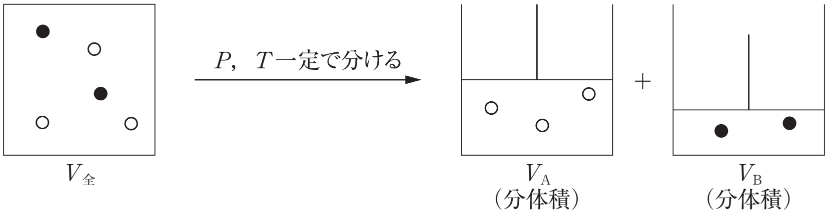
混合気体の場合，分子量は平均分子量で表す。

$$\overline{M} = M_A \times \frac{n_A}{n_A + n_B} + M_B \times \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

例題　メタンとプロパンの混合気体の密度は，同温同圧のアルゴンの0.8倍である。混合気体のメタンとプロパンの体積比はいくらか。　**解**：3：4

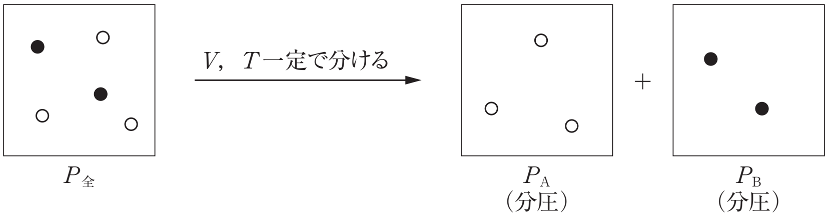
(2)　扱いかた

①体積を分ける(分体積)



$V_{全} = V_A + V_B$　　　$V_A : V_B = 3 : 2$

②圧力を分ける(分圧)



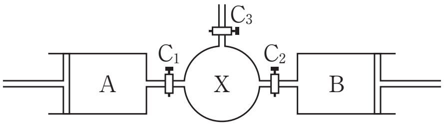
$P_{全} = P_A + P_B$　　　$P_A : P_B = 3 : 2$

第10講　演習問題

4　次の文章を読み，〔１〕，〔２〕の問いに答えよ。ただし，必要に応じて，以下の値を用いよ。なお，気体はすべて理想気体とし，気体の水への溶解，液体状態の水の体積は無視できるものとする，

気体定数：$R = 8.31 \times 10^3$ Pa・L/(mol・K)

図に示されるように，ピストン付きの容器Ａと容器Ｂは，コックC_1，C_2の付いた細い管（コックと管の体積は無視できる）を介して容積300 mLの容器Ｘと連結されている。以下の順に操作を行い，容器内の全圧と分圧の変化について調べた。



図

〈操作１〉　すべての容器内の温度を67℃で一定にした。コックC_1，C_2を閉じた状態でピストンの位置を調整し，容器Ａには200 mL，3.00×10^5 Paのアルゴン，容器Ｂには150 mL，1.40×10^5 Paの酸素を封入した。また，コックC_3を開き，容器Ｘに2.00×10^4 Paのメタンを封入した後，コックC_3を閉じた。

〈操作２〉　コックC_1を開いた状態で容器Ａのピストンを押し込み，アルゴンをすべて容器Ｘに移動させた。その後，コックC_1を閉じ，容器Ｘ内の温度を127℃まで加熱した。その結果，アルゴンの分圧は［　ア　］Pa，メタンの分圧は［　イ　］Paとなった。

〈操作３〉　容器Ｘ内の温度を67℃に戻してしばらく放置した。その後，コックC_2を開いて容器Ｂのピストンを押し込み，67℃に保たれた酸素をすべて容器Ｘに移した。このとき，容器Ｘ内の混合気体の全圧は［　ウ　］Paとなった。

〈操作４〉　すべてのコックを閉じた状態で，適当な方法で点火し，容器Ｘ内のメタンを完全に燃焼させた。燃焼後，容器Ｘ内の温度を127℃に戻したところ，全圧は［　エ　］Paとなった。このとき，水は全て気体であった。

〔１〕　文章中の［　ア　］～［　ウ　］について，最も適当な数値を下の選択肢の中から選べ。

①　1.2×10^4	②　2.0×10^4	③　2.4×10^4	④　6.9×10^4
⑤　2.1×10^5	⑥　2.4×10^5	⑦　2.6×10^5	⑧　2.9×10^5
⑨　3.1×10^5	⑩　3.3×10^5	⑪　3.5×10^5	⑫　4.0×10^5

〔２〕〈操作４〉について，文章中の［　エ　］にあてはまる数値を計算し，有効数字２桁で記せ。

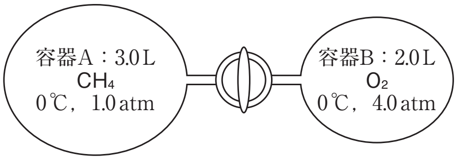
5　ピストンが自由に動く容器に，水素，メタンおよび空気の混合気体を入れたところ，27℃で150 mLであった。この混合気体に点火し，完全燃焼させた後，27℃に戻し乾燥剤に通じると，体積は105 mLに変化していた。さらに，混合気体を水酸化ナトリウム水溶液に通じたのち再び乾燥剤に通じると，体積が96 mLに変化していた。

はじめの混合気体中の水素とメタンの物質量比はいくらか。整数比で答えよ。

第10講　確認テスト

1　次の文章を読み，以下の問い(問1～問4)に答えよ。ただし，気体はすべて理想気体であるものとする。また，必要であれば，気体定数$R = 8.2 \times 10^{-2}$ atm・L/(mol・K)，$CH_4 = 16$，$O_2 = 32$として計算せよ。

右図のように，内容積3.0 Lの容器Aと2.0 Lの容器Bを，コックのついた容積の無視できる細管で連結した装置がある。容器Aには0℃で1.0 atmのCH_4を，容器Bには0℃で4.0 atmのO_2を封入した。この装置を用いて，以下の実験を行った。



実験1　コックを開いて0℃に保ち，容器内の圧力が均一になるまで放置した。

実験2　次に，適当な方法で点火し，この容器内のメタンを完全燃焼させた後，再び容器を0℃に保った。

問1　実験1でコックを開いて放置した後のO_2の分圧は□atmとなった。□に入る最も適当な数値を選べ。

㋐　0.20　　㋑　0.35　　㋒　0.60　　㋓　1.6

問2　実験1における混合気体の見かけの(平均)分子量は□である。□に入る最も適当な数値を選べ。

㋐　22.0　　㋑　24.4　　㋒　27.6　　㋓　30.8

問3　実験2終了後，この容器中にはO_2が□mol残っている。□に入る最も適当な数値を選べ。

㋐　2.2×10^{-3}　　㋑　3.0×10^{-3}　　㋒　2.2×10^{-2}　　㋓　8.9×10^{-2}

問4　実験2終了後，容器内の全圧は□atmである。□に入る最も適当な数値を選べ。ただし，反応で液体が生じた場合，液体の体積と蒸気圧，ならびに気体の液体に対する溶解度は無視できるものとする。

㋐　0.40　　㋑　0.60　　㋒　0.80　　㋓　1.0

第11講

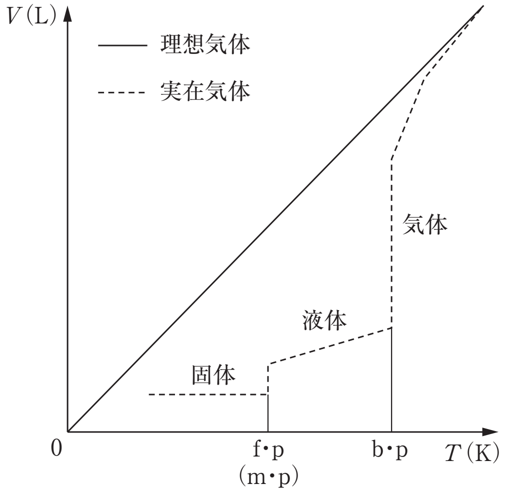
3　理想気体と実在気体

計算問題で扱う気体(理想気体)と，空気のように実在している気体(実在気体)は，何が違うのだろうか。また，実在気体を理想気体に近づけるには，どのような条件が必要になるのだろうか。

(1)　理想気体と実在気体の違い

通常，計算問題で扱う気体(理想気体)には，状態方程式 $PV = nRT$ が成立すると考える。それは第8講 1 で述べたように，分子間力と分子の体積(大きさ)が無視できる状態だからである。しかし，実在している気体(実在気体)には，分子間力と分子の体積(大きさ)が存在し，冷却すると凝縮や凝固により液体や固体に変化していく。

	理想気体	実在気体
分子間力	**なし**	**あり**
分子の体積(大きさ)	**なし**	**あり**
状態方程式 $PV = nRT$	厳密に成立する	成立しない
状態変化	なし	あり



⑵　実在気体にあらわれるズレ

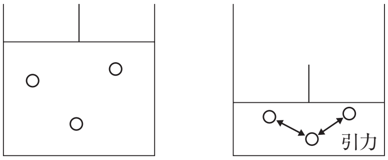
理想気体と実在気体のズレは1molあたりの$Z=\dfrac{PV}{RT}$とPの関係で表していく。

理想気体のZは1。

①分子間力の影響

分子間力がはたらくことにより，PT一定下では，実在気体のV'は理想気体のVに比べ小さい。よってZの値は1より小さくなる。

《理想気体》　《実在気体》



V　V'

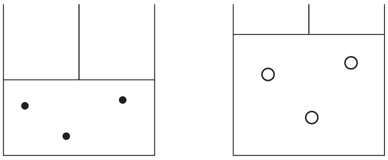
$V>V'$より

$$\frac{PV}{RT}>\frac{PV'}{RT}$$

②分子の体積(大きさ)の影響

分子自身に体積(大きさ)があることにより，PT一定下では，実在気体のV'は理想気体のVに比べ大きい。よってZの値は1より大きくなる。

《理想気体》　《実在気体》



V　V'

$V<V'$より

$$\frac{PV}{RT}<\frac{PV'}{RT}$$

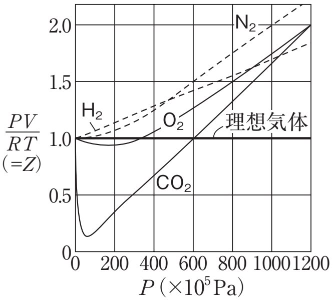
実在気体は，上述の①と②の影響により，理想気体のZからズレる。

・①の影響が②の影響を上回るとき

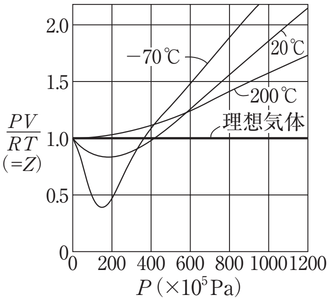
→Zは1より小さくなる。すなわちグラフは理想気体のものより下にズレる。

・②の影響が①の影響を上回るとき

→Zは1より大きくなる。すなわちグラフは理想気体のものより上にズレる。



＊Tはすべて一定



CH_4

(3)　実在気体を理想気体に近づける条件

実在気体を理想気体に近づけるには，分子間力と分子の体積(大きさ)の影響を小さくするとよい。

①高温

高温下では，気体分子の熱運動が激しいため，分子間力の影響が小さくなる。

②低圧

低圧下では，空間に存在する気体分子の数が少ない。よって気体の体積に対し，分子の体積は無視できるほど小さくなり，分子の体積(大きさ)の影響が小さくなる。

また，分子間の距離も大きいため，分子間力の影響も小さくなる。

(4)　実在気体の状態方程式(ファンデルワールスの状態方程式)

n(mol)の実在気体について考える。

気体の分子間力の影響に関する量をaとすると，実在気体のP'は理想気体のPに比べて$a\left(\dfrac{n}{V'}\right)^2$だけ小さくなる。

よって

$$P = P' + a\left(\frac{n}{V'}\right)^2$$

が成立する。

また，気体分子の体積(大きさ)に関する量をb(L/mol)とすると，実在気体のV'は理想気体のVに比べてnbだけ大きくなる。

よって

$$V = V' - nb$$

が成立する。

以上を，理想気体の$PV = nRT$に代入すると

$$\boldsymbol{\left\{P' + a\left(\frac{n}{V'}\right)^2\right\}(V' - nb) = nRT}$$

が導ける。これが実在気体の状態方程式である。

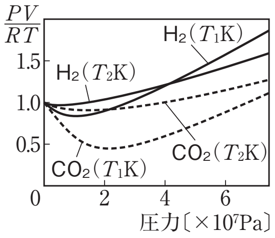
☆気体の計算の3パターン，混合気体の扱い方をマスターすれば，蒸気の計算も楽になるはずである。しっかり演習しよう。

第11講　演習問題

6

〔Ⅰ〕 次の文章を読み，問いに答えよ。

実在気体では理想気体の状態方程式が必ずしも成立しない。実在気体について，圧力をP，体積をV，気体定数をR，および温度をTとすると，(PV/RT)と圧力の関係は右の図のようになる。［ A ］温度では，分子の熱運動が小さくなり，分子間の引力の影響が大きくなるため，体積の実測値は理想気体と比べると［ B ］。



一方，圧力が高くなると［ C ］中の分子の数が多くなるため，理想気体と比べると実在気体の体積は［ D ］。実在気体でも［ E ］の状態では，理想気体からのずれは小さい。したがって，右図の曲線における温度T_1はT_2よりも［ F ］。またT_1Kで6.0×10^7 Paのもとでは水素(H_2)の体積は二酸化炭素(CO_2)の体積よりも［ G ］。

問　［ A ］～［ G ］にあてはまる最も適した語句をa)～l)からそれぞれ選べ。

同じ選択肢を何度用いてもよい。正解が複数ある場合，あるいは正解がない場合はmとせよ。

a)　大きい　　b)　小さい　　c)　高い　　d)　低い　　e)　等しい

f)　低温で低圧　　g)　低温で高圧　　h)　高温で低圧

i)　高温で高圧　　j)　単位圧力　　k)単位体積　　l)　単位質量

〔Ⅱ〕　文中の〔　(ア)　〕～〔　(オ)　〕に適切な数字および記号を記せ。なお,〔　(ウ)　〕～〔　(オ)　〕は有効数字３桁で答えよ。

実在気体1.00 molが占める体積Vの，同じ圧力・温度における理想気体1.00 molが占める体積Viに対する比をZとすると，$Z=\dfrac{V}{Vi}$と表される。またViを気体定数R，温度T，圧力Pで表すと〔　(ア)　〕となるので,上式は$Z=$〔　(イ)　〕と書き換えることができる。したがって,1.00 molの理想気体とみなせる気体であれば気体の種類に関わらずZの値は1.00になる。

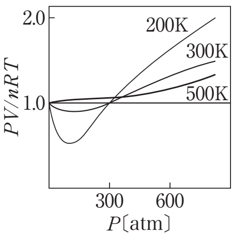
クリプトンおよびプロパンの標準状態(0℃，1.01×10^5Pa)における体積を測定すると，それぞれ22.4 Lおよび21.8 Lであった。これらより,それぞれのZの値はクリプトンが〔　(ウ)　〕,プロパンが〔　(エ)　〕と計算できる。

実在気体の状態方程式の１つとして次の式で表されるファンデルワールスの式がある。

$$\left\{P+\frac{n^2a}{V^2}\right\}(V-nb)=nRT$$

ここで，nは物質量，aおよびbはファンデルワールス定数である。実在気体は理想気体と異なり，気体分子同士の引力の原因となる分子間力が存在する。また，実在気体では気体分子自身の体積が無視できないため，その分だけ気体分子が自由に動ける体積が減少する。したがってプロパンのファンデルワールス定数を$a=8.78\,\mathrm{m^6\cdot Pa/mol^2}$および$b=8.45\times10^{-2}$ L/molとすると，１分子のプロパンの占める体積は〔　(オ)　〕$\mathrm{nm^3}$と計算できる。

第11講　確認テスト



1　ファンデルワールス力は極性のない気体分子間にも作用する。理想気体では，$PV=nRT$よりPV/nRTの値は1となるが，実在気体ではファンデルワールス力がはたらくため，1からずれる。図は一定温度でメタンに圧力をかけたときのPV/nRTの値をグラフにしたものである。温度が500Kのとき，PV/nRTの値は1より大きく，圧力をかけるとしだいに大きくなる。この現象に関する記述【1】～【5】について，正しいものの組み合わせはどれか。

【1】 500Kでは，気体分子の運動エネルギーはファンデルワールス力のエネルギーより常に小さい。

【2】 500Kでは，ファンデルワールス力は圧力が高いほど大きい。

【3】 500Kでは，気体分子の大きさによる効果は無視できる。

【4】 500Kでは，気体分子の大きさによる効果はファンデルワールス力より大きい。

【5】 500Kでは，気体分子の運動エネルギーが大きいため，ファンデルワールス力は無視できる。

㋐ 1，4　㋑ 1，5　㋒ 2，4　㋓ 4，5

2　1の図で，温度が200Kと300Kのとき，PV/nRTの値は，圧力をかけると減少するが，さらに高圧条件では1より大きくなる。この現象に関する記述【1】～【5】について正しいものの組み合わせはどれか。

【1】 200Kでは，100atm付近でファンデルワールス力による効果が大きくなる。

【2】 300Kでは，200Kよりファンデルワールス力が小さいため，高圧になるほど気体分子の体積による効果が大きく現れる。

【3】 200Kでは運動エネルギーが小さいため，ファンデルワールス力による効果と気体分子の体積による効果が共に300Kより大きく現れる。

【4】 200Kでは，気体分子の体積による効果は無視できる。

【5】 300Kでは，気体分子の体積による効果は無視できる。

㋐ 1，3　㋑ 1，5　㋒ 3，4　㋓ 4，5

第４章　　物質の状態

第12講

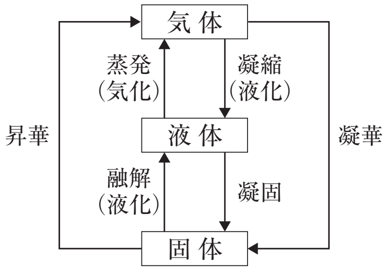
1　物質の三態

自然界の物質は，空気のような気体，海や川の水のような液体，そして岩石のような固体のいずれかの状態(物質の三態という)で存在している。その環境において，物質がどの状態にあるかは状態図を利用して判断していくとよい。

(1)　物質の状態を決める因子

物質を構成している粒子には，粒子間引力(→第２章)がはたらいている。そして粒子は温度に比例した熱運動エネルギーをもっている。この引力と熱運動の大小関係で物質の三態が決まる。

粒子間引力　≫　熱運動エネルギー　→　固体
粒子間引力　≪　熱運動エネルギー　→　気体
それ以外　→　液体



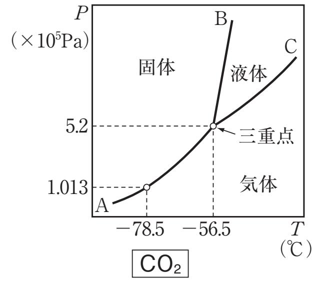
一般に，温度を上げると粒子の熱運動が激しくなり，固体は液体に，液体は気体になりやすい。また，圧力を上げると粒子間の距離が小さくなり，引力がはたらきやすくなるので気体は液体に，液体は固体になりやすい。

よって，物質の三態は温度と圧力で決まる。

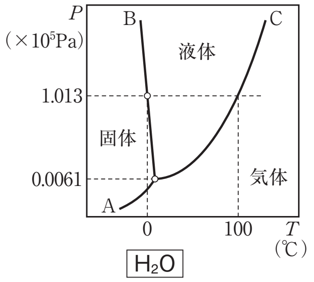
※注　水は圧力を加えると固体から液体へと変化していく。

(2) 状態図

(1)にあるように，物質の三態は温度と圧力で決まる。各物質をふた付き容器に入れた状態(閉鎖系)で，温度と圧力を変えたとき，どの状態で存在するかを表したものが状態図である。



CO_2

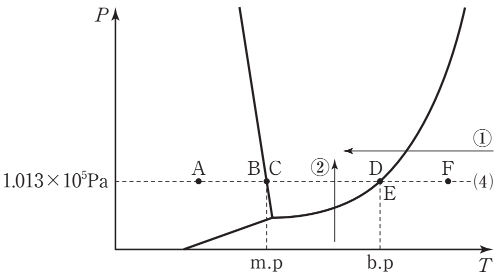


H_2O

A：昇華圧曲線
B：融解曲線
C：蒸気圧曲線

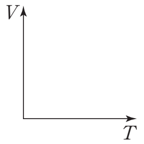
(3) 状態変化

物質が存在している環境の条件を変化させると，物質の状態変化が起こる。この状態変化を捉えていくとき，(2)で扱った状態図を利用するとよい。

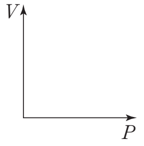


例　容器の中に気体Aがある。

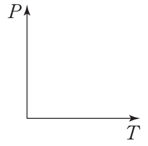
①P一定でTを下げる



②T一定でPを上げる



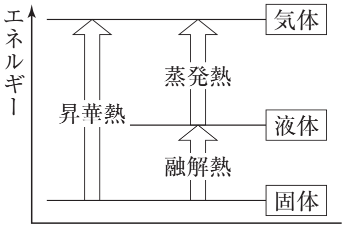
③V一定でTを下げる



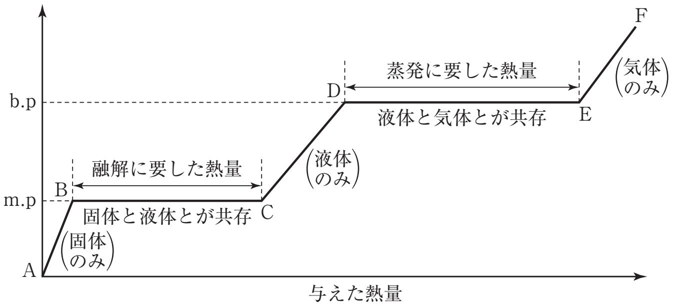
(4) 状態変化と熱

状態変化には必ず熱の出入りがともなう。それは，固体・液体・気体それぞれが保有しているエネルギーが異なるためである。

物質1molあたりの熱量を右に示す。



P一定で，物質(固体)を一定速度で加熱すると，次のような温度変化がみられる。



例題　大気圧のもとで，0℃の氷36gを100℃の水蒸気に変化させるために必要な熱量(kJ)はいくらか。ただし大気圧下におけるH_2Oの融解熱は6.0kJ/mol，蒸発熱は41.0kJ/mol，水の比熱は4.2J/(g・K)とする。

解：氷(H_2O)36gは$\frac{36}{18}=2$molである。

よって，(融解＋温度上昇(100℃)＋蒸発)の熱量は，

$$6.0\times 2+36\times 4.2\times 100\times 10^{-3}+41\times 2=109.12$$

答　1.1×10^{2}kJ

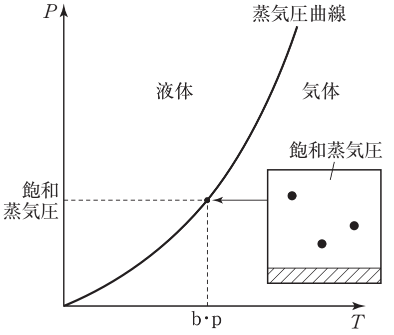
＊熱化学で，熱量計算の公式を確認します。

2　飽和蒸気圧

沸点の低い液体は簡単に気体(蒸気)になり，閉鎖系では気体と液体が共存しやすい。このときの気体と液体の間の平衡(気液平衡)をとらえていく。この状態変化を含む複雑な計算に対応していくためには，蒸気圧をマスターしなくてはならない。

(1)　飽和蒸気圧

蒸気の圧力の限界値を飽和蒸気圧という。
下図のように液体と蒸気が共存し平衡状態になっている場合，蒸気の圧力は，温度が変わらない限り一定値をとる。



A(液体) $\rightleftarrows$ A(気体)

平衡定数Kは

$$K=\frac{[\mathrm{A(気体)}]}{[\mathrm{A(液体)}]}$$

液体の濃度は一定とみなすことができるため，

$$K\cdot[\mathrm{A(液体)}]=[\mathrm{A(気体)}]$$
$$=\frac{P}{RT}$$

これより，蒸気の圧力は

$$P=K\cdot[\mathrm{A(液体)}]RT$$
$$=kT$$

となり，蒸気圧は温度で決まることがわかる。

⑵　蒸気を含む気体の計算

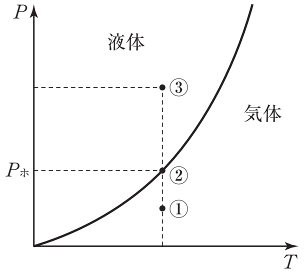
1の⑶で１種類の気体の状態変化を考えたが，入試問題の多くは，液化しやすい気体と液化しにくい気体の混合気体や，Vが一定の容器が用いられている（→1の⑶の例③）。よって容器内に空間が確保されるため，蒸気は必ず存在する。

全て気体と仮定して蒸気の圧力Pを求め，飽和蒸気圧（$P_{ホ}$とする）と比較する。

① $P < P_{ホ}$のとき・・・全て気体

② $P = P_{ホ}$のとき・・・液化が始まる瞬間

③ $P > P_{ホ}$のとき・・・液体＋気体



☆状態変化が絡む問題については，状態図と蒸気圧をクリアしなくてはならないが，それ以前に，第３章の気体を理解しておかなくてはならない。苦手な人は第３章から復習しよう。

第12講　確認テスト

1　以下の文を読み，問いに答えよ。

化学では，多くの現象をグラフとして表すことができる。そのグラフからいろいろな情報が読み取れ，またいろいろな現象が説明できる。例えば，図１はある塩の水への飽和溶解度曲線を表したものである。温度が上昇するにつれて，この物質の溶解度が上昇していくことがわかる。また，この塩のある濃度の溶液の温度が下がったときに結晶が析出するという現象は，図１中の矢印１で示されている。また，同じ塩の溶液でも濃度が低いと温度を同じだけ下げても結晶が析出しないことは，矢印２で示される。

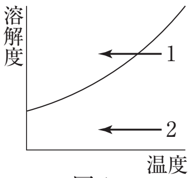


図１

次に，物質の状態と温度，圧力の関係を示したグラフを考えてみよう。

図２のⓐ，ⓘは，ある二つの純物質の状態と温度，圧力の関係を示した状態図である。曲線で隔てられた領域x，y，zは，それぞれの物質が固体，液体，気体のいずれかで存在する領域を示している。身近に観察することのできる以下の現象もふまえて問いに答えよ。

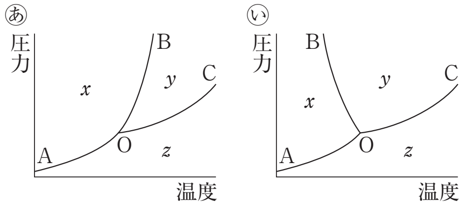


図２

現象１：氷の上に鉄球を置き，数時間後に観察すると，鉄球は氷の中に埋もれていた。この間，氷の温度は変化していなかった。

現象２：登山に行って山の上でお湯を沸かしたが，平地より低い温度で沸騰した。

現象３：氷水の入ったコップの周りに結露した。

問１　曲線で隔てられた領域x，y，zは，それぞれどのような状態を表しているか。次の㋐～㋓から正しい組み合わせを選べ。

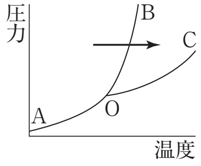
	x	y	z
㋐	気体	液体	固体
㋑	気体	固体	液体
㋒	固体	液体	気体
㋓	固体	気体	液体

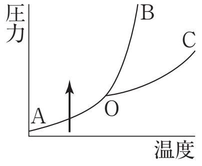
問２　曲線OCを越えた隣の領域への変化を何と呼ぶか。また，曲線OCを何と呼ぶか。次の㋐～㋓から正しい組み合わせを選べ。

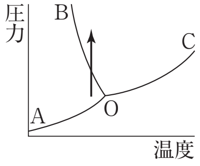
	（変化）	（曲線OC）
㋐	融解	融解曲線
㋑	凝縮	蒸気圧曲線
㋒	昇華	昇華圧曲線
㋓	凝固	融解曲線

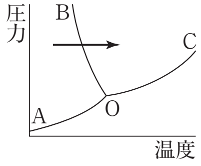
問３

⑴　現象１から考えて，図２の(あ)，(い)のうちどちらが水の状態図であるかを判断した上で，現象１の変化を矢印で書き込んだ図として，正しいものはどれか。次の中から選べ。

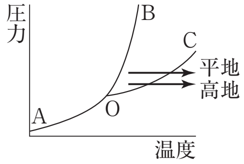
㋐


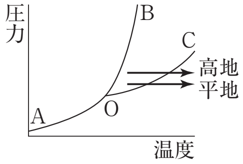
㋑


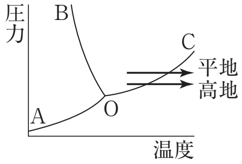
㋒


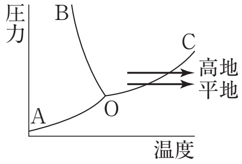
㋓


⑵　現象２において平地においての沸騰と高山においての沸騰に対応する二つの矢印を書き込んだ図で正しいものはどれか。次の中から選べ。

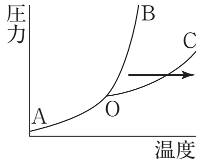
㋐


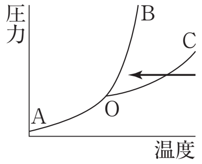
㋑


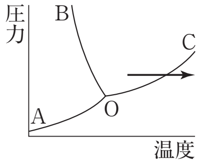
㋒


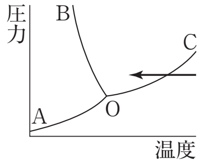
㋓


⑶　現象３の変化の過程の矢印を書き込んだ図で正しいものはどれか。次の中から選べ。

㋐


㋑


㋒


㋓


第13講

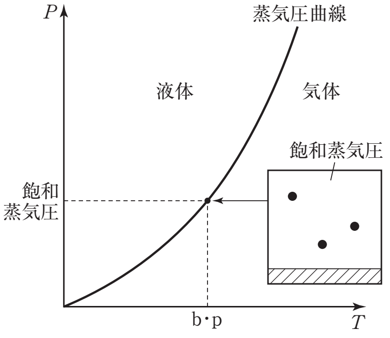
2　飽和蒸気圧

沸点の低い液体は簡単に気体(蒸気)になり，閉鎖系では気体と液体が共存しやすい。このときの気体と液体の間の平衡(気液平衡)をとらえていく。この状態変化を含む複雑な計算に対応していくためには，蒸気圧をマスターしなくてはならない。

(1)　飽和蒸気圧

蒸気の圧力の限界値を飽和蒸気圧という。

下図のように液体と蒸気が共存し平衡状態になっている場合，蒸気の圧力は，温度が変わらない限り一定値をとる。



$$\text{A(液体)} \rightleftarrows \text{A(気体)}$$

平衡定数Kは

$$K = \frac{[\text{A(気体)}]}{[\text{A(液体)}]}$$

液体の濃度は一定とみなすことができるため，

$$K \cdot [\text{A(液体)}] = [\text{A(気体)}]$$

$$= \frac{P}{RT}$$

これより，蒸気の圧力は

$$P = K \cdot [\text{A(液体)}]RT$$

$$= kT$$

となり，蒸気圧は温度で決まることがわかる。

⑵　蒸気を含む気体の計算

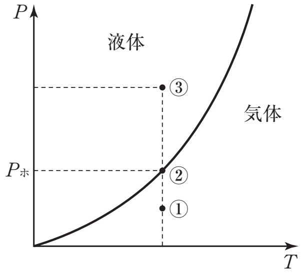
1の⑶で一種類の気体の状態変化を考えたが，入試問題の多くは，液化しやすい気体と液化しにくい気体の混合気体や，Vが一定の容器が用いられている（→1の⑶の例③）。よって容器内に空間が確保されるため，蒸気は必ず存在する。

全て気体と仮定して蒸気の圧力Pを求め，飽和蒸気圧（$P_{ホ}$とする）と比較する。

① $P < P_{ホ}$のとき・・・全て気体

② $P = P_{ホ}$のとき・・・液化が始まる瞬間

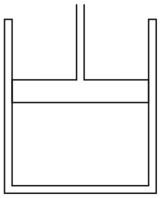
③ $P > P_{ホ}$のとき・・・液体＋気体



☆状態変化が絡む問題については，状態図と蒸気圧をクリアしなくてはならないが，それ以前に，第３章の気体を理解しておかなくてはならない。苦手な人は第３章から復習しよう。

第13講　演習問題

1



右図のようなシリンダー内に温度27℃，圧力5.0×10^{4} Paのもとで0.50 Lのアルゴンが入っている。これにエタノール0.010 molを加えた後，シリンダーの容積と温度を保ったまま長時間経過させ，平衡状態にした。これについて以下の問いに答えよ。計算過程も記し，有効数字2桁で答えること。気体は理想気体としてふるまい，アルゴンはエタノールに溶けないものとする。液体の体積は無視できるものとする。エタノールの蒸気圧は27℃において8.0×10^{3} Pa，47℃において2.6×10^{4} Pa，気体定数は$R=8.3\times10^{3}$ Pa・L/(mol・K)である。

(1)　シリンダー内のエタノールは一部液体になっているか。それとも全部気化しているか。

(2)　シリンダー内の圧力はいくらか。

(3)　下線部の操作後に，シリンダー内の温度を47℃に上げて，容積を0.50 Lに保ちながら長時間経過させ，平衡状態にした。

　(a)　気化しているエタノールの物質量はいくらか。

　(b)　シリンダー内の圧力はいくらか。

2

〔Ⅰ〕

気圧 1.01×10^5 Pa，室温27℃の実験室で一酸化窒素を発生させ，水上置換でメスシリンダーに集めた。メスシリンダー内の水面と水槽の水面を一致させると，メスシリンダー内の気体の体積は412 mLになった。このメスシリンダーに，同じ気圧および室温で採取した1.24 Lの乾燥気体を水中から吹き込んだ。メスシリンダー内の一酸化窒素は，吹き込んだ空気中の気体Bと反応した。反応して生成した気体は，全て水に溶けた。その後，メスシリンダー内の水面と水槽の水面を再び一致させた。採取した空気中に占める気体Bの割合が体積比で20.0％であると仮定して，メスシリンダー内の気体の体積(L)を求めよ。答えは有効数字 2 桁で示せ。なお，温度27℃における水蒸気圧は 4.16×10^3 Pa とする。メスシリンダー内では，水の気液平衡が常に成り立ち，温度は常に27℃に保たれているものとする。気体B，および一酸化窒素は水に溶けないものとする。

〔Ⅱ〕　次の文章を読み，文中の空欄［ア］～［ウ］に最も適するものをそれぞれ解答群の中から一つ選べ。

大気圧下，温度293 Kの条件で，一端を閉じた長いガラス管に水を満たした後に，水の入った容器に倒立させたとすると，管内の液面の高さ(容器の液面からの高さ)は10.3 mになる。ただし，温度293 Kの水の密度を1.00 g/cm^3 とする。また，水の飽和蒸気圧は無視できるものとする。上記のことをふまえ，一端を閉じた長さ 1 mのガラス管を用いて以下の実験を行った。

まず，大気圧下，温度293 Kの条件で，ガラス管に水銀を満たした後に，水銀の入った容器に倒立させたところ，管内の液面の高さは760 mmになった。このことから，温度293 Kの水銀の密度は［ア］g/cm^3 であることがわかる。ただし，水銀の飽和蒸気圧は無視できるものとする。

次に，倒立させたガラス管の下から，管内に少量のジエチルエーテルを注入した。このとき，管内に存在するジエチルエーテルの一部が気体となり，管内の水銀の液面の高さは312 mmになった。このことから，温度293Kにおけるジエチルエーテルの飽和蒸気圧は，［イ］Paであることがわかる。ただし，管内に液体として存在するジエチルエーテルの質量は，無視できるものとする。また，大気圧は 1.01×10^5 Pa とする。

さらに，温度を303Kに上昇させたところ，管内の液面の高さは［ウ］mmになった。ただし，このとき，管内のジエチルエーテルは，気体と液体の両方の状態で存在する。また，温度による水銀の密度の変化は無視できるものとし，303 Kのジエチルエーテルの飽和蒸気圧を 8.63×10^4 Pa とする。

［ア］の解答群　① 2.70　② 7.38　③ 7.60　④ 12.9　⑤ 13.6
⑥ 18.9　⑦ 27.0　⑧ 38.0　⑨ 76.0

イ の解答群	①	4.15×10^3	②	5.95×10^3	③	1.40×10^4			
	④	2.46×10^4	⑤	3.41×10^4	⑥	4.15×10^4			
	⑦	5.95×10^4	⑧	8.63×10^4	⑨	1.40×10^5			

ウ の解答群	①	104	②	111	③	158	④	208	⑤	269
	⑥	307	⑦	378	⑧	453	⑨	650		

3　次の文章を読んで，問いに答えよ。数値は有効数字2桁で答えよ。

温度調節が可能で，ピストンつきの内部が見える円筒容器を用いて，実験を行った。これらの実験ではピストンの重さ，摩擦，円筒容器内の液体の体積は無視できるものとし，ピストンにかかる外気圧は1.0 atmとする。また，気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。必要に応じて図に示したエタノールの蒸気圧曲線を使用せよ。また，気体定数は0.082 atm・L/(mol・K)とする。

〈実験〉

エタノール4.6gと窒素を円筒形容器に封入した。ピストンが自由に動ける状態で温度を67℃としたとき，エタノールの分圧は0.2 atmであった。次に，(a)ピストンを固定して容積を一定に保ったままゆっくりと30℃まで冷却した。つづいて，(b)ピストンを自由に動けるようにして温度を30℃に保った。

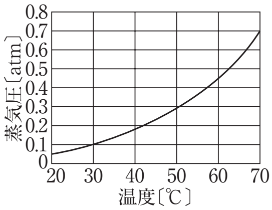
実験に関する(1)～(4)の問いに答えよ。ただし，窒素のエタノールへの溶解は無視できる。

(1)　容器内に封入した窒素の質量(g)を求めよ。

(2)　下線部(a)の操作後，平衡状態に達したときのエタノールの分圧(atm)を求めよ。

(3)　下線部(b)の操作後，平衡状態に達したときの容器の体積(L)を求めよ。

(4)　下線部(b)の操作後，平衡状態に達したときに気体として存在しているエタノールの質量(g)を求めよ。

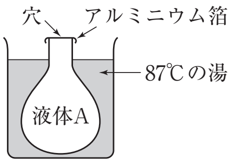


図：エタノールの蒸気圧曲線

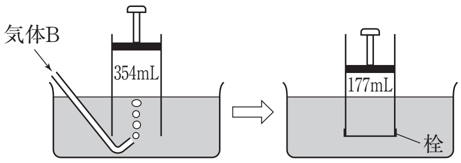
第13講　確認テスト

[1]　次の文章中の空欄[1]～[3]にあてはまる最も適切なものをそれぞれ解答群から選べ。ただし，原子量はH＝1.00，C＝12.0，O＝16.0とし，気体定数Rは0.082 atm・L/(mol・K)とする。また，気体はすべて理想気体の挙動をとり，気体の水への溶解は起こらないものとする。

実験１　液体Ａを容積700 mLの容器に入れ，小さな穴を開けたアルミニウム箔でふたをし，87℃の湯に浸した。液体Ａを完全に蒸発させ，容器内をすべて蒸気で満たしたのち室温まで冷却すると，蒸気が凝縮して底にたまった。この液体Ａの質量を測定すると1.42 gであった。大気圧を1.00 atmとすると，液体Ａは[1]と考えられる。



実験２　亜鉛に希硫酸を加え，発生する気体Ｂをピストン付きの容器に水上置換で捕集したところ，27℃，1.02 atmの大気圧下で，その体積が354 mLであった。27℃における水蒸気圧を4.00×10^{-2} atmとすると，気体Ｂの物質量は[2]molになる。次に，容器の下端を閉じ，同じ温度で，捕集した気体Ｂをピストンで押して体積をちょうど半分の177 mLにした。このとき，容器内の圧力は[3]atmを示した。



[1]に対する解答群

㋐　エタノール　　㋑　2-プロパノール　　㋒　アセトン　　㋓　ジエチルエーテル

[2]に対する解答群

㋐　1.41×10^{-2}　　㋑　1.53×10^{-2}　　㋒　1.41×10^{-1}　　㋓　1.53×10^{-1}

[3]に対する解答群

㋐　1.92　　㋑　1.96　　㋒　2.00　　㋓　2.04

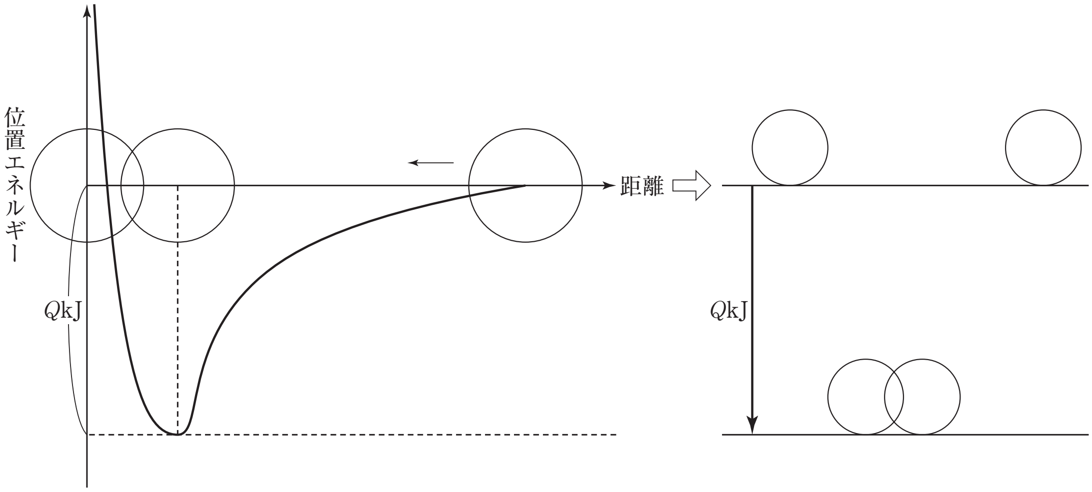
第５章　反応の理論

第14講

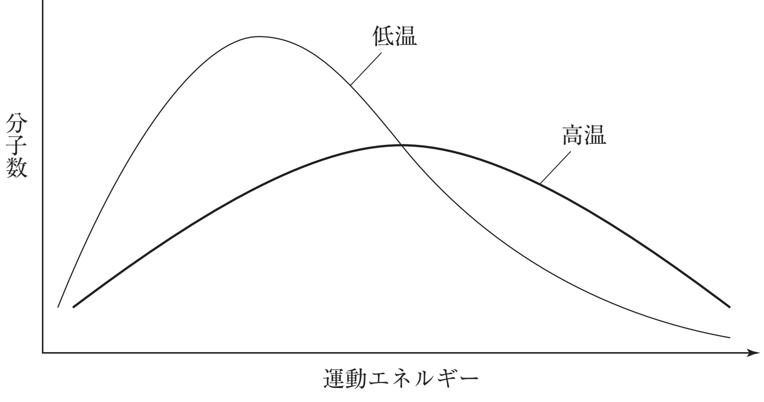
1　粒子のもつエネルギー

化学反応における熱の変化，速度，そして平衡。これらは化学反応を学ぶ上で，より理解を深めるために必要なことがらである。そして，それらに関わっているのが，反応していく粒子がもつエネルギーである。意欲的な人は確認しておこう。

⑴　位置エネルギー



⑵　運動エネルギー



2　熱化学の基本事項

(1)　エンタルピーとエンタルピー変化

エンタルピーH(熱含量)：物質がもつ化学エネルギー
（「位置エネルギー」と「運動エネルギー」の和）

エンタルピー変化ΔH　：化学変化によって変化したエンタルピーH

$$\Delta H = H_{生成物} - H_{反応物}$$

(2)　化学反応とエンタルピー変化ΔH

化学反応とエンタルピー変化ΔHの関係を考えるときは，以下を徹底することが必要である。

エンタルピー変化ΔH　→ 反応に関わる物質(反応系)に注目したもの
放出(または吸収)されるエネルギー → 反応系の外に注目したもの

(i)　発熱反応とエンタルピーH

発熱反応が起こると，物質がもつエネルギーが熱として放出されるため，エンタルピーHが小さくなる。すなわち，エンタルピー変化ΔH＜0となる。

例　A＋B⟶Cの反応により100kJの発熱が起こった。
→物質がもつエネルギーが100kJ減少。すなわちΔH＝－100kJ。

(ii)　吸熱反応とエンタルピーH

吸熱反応が起こると，物質が熱(エネルギー)を吸収するため，エンタルピーHが大きくなる。すなわち，エンタルピー変化ΔH＞0となる。

例　A＋B⟶Cの反応により100kJの吸熱が起こった。
→物質がもつエネルギーが100kJ増加。すなわちΔH＝＋100kJ。

(3)　化学反応式とエンタルピー変化ΔH

化学反応に伴う熱の出入りを考えるときには「エンタルピー変化ΔHを付した反応式(以下，本講座ではエンタルピー反応式，略してH式とする)」で考える。

H式は通常，注目する物質1molあたりで表す。

1A＋mB⟶nC　　ΔH＝QkJ(これをAの反応エンタルピーという)

(4)　反応エンタルピーの種類

(i)「～エンタルピー」

一定圧力下の化学変化に伴うエンタルピー変化ΔHを反応エンタルピーといい，代表的なものには固有の名称がある。

注意！：反応エンタルピーは反応系に注目している

燃焼エンタルピー　物質1molが完全燃焼するときのエンタルピー変化

燃焼反応は発熱反応なので燃焼エンタルピーは必ず$\Delta H<0$となる。

例　COの燃焼エンタルピー：-283kJ/mol

$$CO(気) + \frac{1}{2}O_2(気) \longrightarrow CO_2(気) \qquad \Delta H = -283\text{kJ}$$

生成エンタルピー　物質1molが構成元素の単体から生成するときのエンタルピー変化

発熱の場合も吸熱の場合もある。

例　COの生成エンタルピー：-111kJ/mol

$$C(黒鉛) + \frac{1}{2}O_2(気) \longrightarrow CO(気) \qquad \Delta H = -111\text{kJ}$$

溶解エンタルピー　物質1molが多量の溶媒に溶解するときのエンタルピー変化

発熱の場合も吸熱の場合もある。特に表記がない場合の溶媒は水である。

例　NaOH(固)の溶解エンタルピー：-44.5kJ/mol

$NaOH(固) + aq \longrightarrow NaOHaq \qquad \Delta H = -44.5\text{kJ}$　（「aq」は多量の水を表す）

中和エンタルピー　酸と塩基が反応し，水1molが生成するときのエンタルピー変化

中和反応は発熱なので，中和エンタルピーは必ず$\Delta H<0$となる。

例　塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和エンタルピー：-56.5kJ/mol

$$HClaq + NaOHaq \longrightarrow NaClaq + H_2O(液) \qquad \Delta H = -56.5\text{kJ}$$

また，塩化水素や水酸化ナトリウムは強酸・強塩基で，水中で完全に電離しているため，以下のように表すこともできる。

$$H^+aq + OH^-aq \longrightarrow H_2O(液) \qquad \Delta H = -56.5\text{kJ}$$

(ii)　状態変化「～エンタルピー」「～熱」

蒸発や融解で表すことが多く，いずれも吸熱の変化である。

「～エンタルピー」で表すとき

1.013×10^5Pa下での状態変化によるエンタルピー変化で表す。

蒸発や融解のエンタルピー変化は$\Delta H>0$である。

「～熱」で表すとき

反応系の外に注目した表記で，吸熱反応のときは負の数になるが，絶対値で表す決まりから「－」はつかない。（結局，「～エンタルピー」でも「～熱」でも同じ符号になる）

例　水の蒸発エンタルピー：44kJ/mol，または，水の蒸発熱：44kJ/mol

$$H_2O(液) \longrightarrow H_2O(気) \qquad \Delta H = 44\text{kJ}$$

(5) 「～エネルギー」

「～エネルギー」は，「～するために必要なエネルギー」すなわち，吸熱の変化である。よって，エンタルピー変化は$\Delta H>0$となる。

注意！：反応系の外に注目したエネルギーである。

結合エネルギー　気体の原子間結合1molを切るために必要なエネルギー

例　水素H_2の結合エネルギー：436kJ/mol

H_2(気) ⟶ 2H(気)　　ΔH = 436kJ

解離エネルギー　気体分子1molに含まれるすべての共有結合を切断し，原子にするために必要なエネルギー(分子を構成する結合の結合エネルギーの総和)

例　メタンCH_4の解離エネルギー：1644kJ/mol

CH_4(気) ⟶ C(気) + 4H(気)　　ΔH = 1644kJ

格子エネルギー　イオン結晶1molを気体のイオンにするために必要なエネルギー

例　塩化ナトリウムNaClの格子エネルギー：771kJ/mol

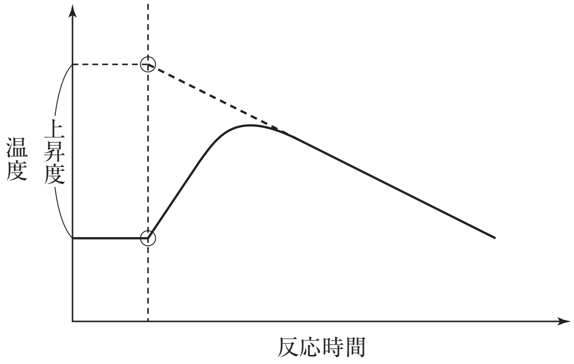
NaCl(固) ⟶ Na^+(気) + Cl^-(気)　　ΔH = 771kJ

3　熱化学の計算

(1) 反応エンタルピーの求めかた①(実験)

反応エンタルピーは実験(反応による温度変化を測定)から求めることができる。ただし，測定する温度は反応系の外であるため，反応エンタルピーの符号を逆にして式に代入する必要がある。

熱量(J) ＝ －ΔH(kJ/mol) × 物質量(mol) × 10^3
＝ 質量(g) × 比熱(J/g･℃) × 温度上昇度(℃)

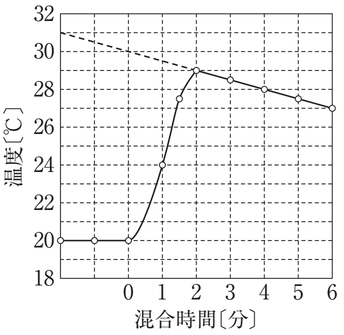


第14講　演習問題

1　断熱容器を用いて次のような実験【1】,【2】を行った。ここで，水と水溶液の密度はすべて1.0g/cm^3，水溶液の比熱はすべて4.2J/(g･℃)，発生した熱はすべて水溶液の温度上昇に使われるものとして以下の各問いに答えよ。なお，NaOHの式量を40とする。

実験【1】　純粋な水100gに水酸化ナトリウム4.0gを加え，断熱容器の中でかきまぜて混合しながら溶液の温度を測定したところ，右図のような結果が得られた。

この図で，点線(補助線)が混合時間0分の縦線と交差する点の温度が補正した溶液の温度の最高値である。



実験【2】　20℃にて1.0mol/Lの塩酸100mLに水酸化ナトリウム4.0gを加え，断熱容器の中で実験【1】と同様に温度を測定し，作図によって補正した溶液の温度の最高値を求めたところ，43℃であった。

問１　実験【1】の結果をもとに,水酸化ナトリウムが水へ溶解する時の溶解エンタルピー(kJ/mol)を有効数字２桁で求め書け。

問２　実験【2】の結果をもとに，塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和エンタルピー(kJ/mol)を有効数字２桁で求め書け。

問３　実験【2】と同様の操作で，水酸化ナトリウムを8.0g加えた場合，実験【1】と同様に作図によって補正した溶液の温度の最高値は何℃と予想できるか。これまでの解答で求めた数値を用いて計算し，有効数字２桁で書け。

第14講　確認テスト

1　反応エンタルピーの実験１～３の記述を読み，問１～３に答えよ。ただし，各水溶液の比熱を4.2J/(g・K)，密度を１g/cm³とし，原子量はH＝1，O＝16，Na＝23，各実験での体積の変化はないものとする。

実験１　水50mLを入れた断熱容器⑴に水酸化ナトリウムの固体2.0gを加え完全に溶かすと，水溶液の温度が18.0℃から28.6℃に上昇した。

実験２　断熱容器⑵に18.0℃の1.0mol/L塩酸50mLを入れ，断熱容器⑴の溶液(28.6℃)の全量を一度に加えよく振り混ぜたところ，水溶液の温度が30.2℃で一定となった。

実験３　断熱容器⑶に1.0mol/L塩酸50mLと水100mLを計り取り，よく振り混ぜると水溶液の温度は18.0℃となった。次に，この水溶液に水酸化ナトリウムの固体2.0gを加え，よく振り混ぜ完全に溶かしたところ，温度が上昇して【A】℃で一定になった。

問１　実験１の結果から，水酸化ナトリウム(固)の溶解エンタルピー(kJ/mol)として，最も近い値はどれか。

㋐　－4.45　　㋑　－22.26　　㋒　－44.52　　㋓　－66.78

問２　実験２の結果から，塩酸と水酸化ナトリウム水溶液との反応における中和エンタルピー(kJ/mol)として，最も近い値はどれか。

㋐　－5.1　　㋑　－13.4　　㋒　－58.0　　㋓　－89.0

問３　実験３の【A】に入る最も近い値はどれか。

㋐　26.1　　㋑　30.4　　㋒　39.2　　㋓　47.8

第15講　熱化学②

3　熱化学の計算

(2)　反応エンタルピーの求め方②(ヘスの法則)

ヘスの法則(化学変化に伴うエンタルピー変化の総和は，反応経路によらず一定である)を利用して，測定不可能な反応エンタルピーを計算により求めていく。

例題　二酸化炭素の生成エンタルピーは－394 kJ/mol，水(液体)の生成エンタルピーは－286 kJ/mol，プロパンの燃焼エンタルピーは－2222 kJ/molであるとき，プロパンの生成エンタルピーはいくらか。　　**解：－104 kJ/mol**

(i)　**H式から求める**

(ii)　**エンタルピー図(以下，本講座ではH図)から求める**

H図を書くときのポイント

①　エネルギーレベルを暗記し，固定させる。

②　反応エンタルピーの定義に従い矢印(↑・↓)を入れる

(iii)　**公式から求める**

ⓐ　生成エンタルピー＋仲間はずれ(反応エンタルピーQ kJ/mol)　のとき

仲間はずれのH式を書き，以下の公式に数値を代入する。

Q＝(右辺の生成エンタルピーの和)－(左辺の生成エンタルピーの和)

ⓑ　燃焼エンタルピー＋仲間はずれ(反応エンタルピーQ kJ/mol)　のとき

仲間はずれのH式を書き，以下の公式に数値を代入する。

Q＝(左辺の燃焼エンタルピーの和)－(右辺の燃焼エンタルピーの和)

例題　一酸化炭素，水素の燃焼エンタルピーがそれぞれ－283 kJ/mol，－286 kJ/mol，一酸化炭素と水素からメタノール1 molを合成するときの反応エンタルピーが－93 kJ/molのとき，メタノールの燃焼エンタルピーはいくらか。　**解：－762 kJ/mol**

ⓒ　結合エネルギー＋仲間はずれ(反応エンタルピーQ kJ/mol)　のとき
仲間はずれのH式を書き，以下の公式に数値を代入する。

Q＝(左辺の結合エネルギーの和)－(右辺の結合エネルギーの和)

例題　H−H，N−H，N≡Nの結合エネルギーがそれぞれ436 kJ/mol，390 kJ/mol，942 kJ/molであるとき，アンモニアの生成エンタルピーはいくらか。　**解：－45 kJ/mol**

第15講　演習問題

2　イオン結晶1molを分解して，それを構成するイオンの気体にするのに必要なエネルギーを格子エネルギーという。しかし，格子エネルギーを直接測定することは困難なので，ヘスの法則を用いて間接的に求められることが多い。以下の表の数値を使い，NaCl(固)の格子エネルギーQ(kJ/mol)を求めよ。

化学反応式		反応エンタルピー・エネルギー
Na(固) ⟶ Na(気)	… ①	昇華エンタルピー　89kJ/mol
Na(気) ⟶ Na^+(気) ＋ e^-	… ②	イオン化エネルギー　496kJ/mol
Cl_2(気) ⟶ 2Cl(気)	… ③	結合エネルギー　244kJ/mol
Cl(気) ＋ e^- ⟶ Cl^-(気)	… ④	電子親和力　349kJ/mol
Na(固) ＋ $\frac{1}{2}Cl_2$(気) ⟶ NaCl(固)	… ⑤	生成エンタルピー　－413kJ/mol
NaCl(固) ⟶ Na^+(気) ＋ Cl^-(気)	… ⑥	格子エネルギー　QkJ/mol

3

〔Ⅰ〕 ステアリン酸，グリセリン，およびグルコースの燃焼反応は，それぞれつぎの化学反応式とエンタルピー変化ΔHで表される。これらをもとに，油脂と糖の燃焼エンタルピーを比較した。下の問いに答えよ。ただし，各元素の原子量は，H＝1，C＝12，O＝16とする。

ステアリン酸　$C_{17}H_{35}COOH + 26O_2 \longrightarrow 18CO_2 + 18H_2O$　$\Delta H = -10500\,kJ$

グリセリン　$HOCH_2CH(OH)CH_2OH + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$　$\Delta H = -1700\,kJ$

グルコース　$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$　$\Delta H = -2800\,kJ$

問ｉ　ある油脂1.00 molを加水分解したところステアリン酸とグリセリンのみ得られ，300 kJの熱が発生した。この油脂の燃焼エンタルピーは何kJ/molか。解答は有効数字３桁目を四捨五入して示せ。

問ii　マルトースはグルコース２分子が脱水縮合した二糖である。マルトース1.00molをグルコースに加水分解したところ，100kJの熱が発生した。問ｉの油脂57.0gを燃焼して得られるのと同じ熱量を得るには，マルトースを何g燃焼する必要があるか。解答は有効数字３桁目を四捨五入して示せ。

第15講　確認テスト

1　硫酸による分子内脱水反応によりエタノールから気体が発生した。この気体の燃焼エンタルピーが－1411 kJ/mol，エタノールの燃焼エンタルピーが－1368 kJ/molであるとき，この脱水反応の反応エンタルピーは何kJ/molか。

㋐　－727　　㋑　－43　　㋒　43　　㋓　727

2　0℃，1.013×10^5 Paで11.2 LのプロパンC_3H_8を25℃，1気圧で完全燃焼させたところa kJの発熱量があった。H_2OとCO_2の生成エンタルピーをそれぞれb kJ/mol，c kJ/molとするとプロパンの生成エンタルピーはいくらになるか。ただし，炭素Cは黒鉛，H_2Oは液体とする。

㋐　$-(c+2a-4b)$　　㋑　$2a+4b+3c$　　㋒　$4b-3c+a$　　㋓　$2a-4b-3c$

〈Note〉

第16講

3　熱化学の計算

⑵　反応エンタルピーの求め方②（ヘスの法則）

ⅲ　公式から求める

ⓐ　生成エンタルピー＋仲間はずれ（反応エンタルピーQ kJ/mol）　のとき

仲間はずれのH式を書き，以下の公式に数値を代入する。

Q＝（右辺の生成エンタルピーの和）－（左辺の生成エンタルピーの和）

例題　二酸化炭素の生成エンタルピーは－394 kJ/mol，水（液体）の生成エンタルピーは－286 kJ/mol，プロパンの燃焼エンタルピーは－2222 kJ/molであるとき，プロパンの生成エンタルピーはいくらか。　　解：－104 kJ/mol

ⓑ　燃焼エンタルピー＋仲間はずれ（反応エンタルピーQ kJ/mol）　のとき

仲間はずれのH式を書き，以下の公式に数値を代入する。

Q＝（左辺の燃焼エンタルピーの和）－（右辺の燃焼エンタルピーの和）

例題　一酸化炭素，水素の燃焼エンタルピーがそれぞれ－283 kJ/mol，－286 kJ/mol，一酸化炭素と水素からメタノール1molを合成するときの反応エンタルピーが－93 kJ/molのとき，メタノールの燃焼エンタルピーはいくらか。

解：－762 kJ/mol

ⓒ　結合エネルギー＋仲間はずれ（反応エンタルピーQ kJ/mol）　のとき

仲間はずれのH式を書き，以下の公式に数値を代入する。

Q＝（左辺の結合エネルギーの和）－（右辺の結合エネルギーの和）

例題　H－H，N－H，N≡Nの結合エネルギーがそれぞれ436 kJ/mol，390 kJ/mol，942 kJ/molであるとき，アンモニアの生成エンタルピーはいくらか。

解：－45 kJ/mol

3　反応速度

反応速度に関して苦手意識を持っている人が多い。しかし，入試問題の出題パターンは完全に決まっており，その一通りをきちんと押さえておけば必ず解ける。反応速度を大きくするにはどうすればいいのか。反応速度はどのように表すことができるのか。どんな実験からそれを求めることができるのか。演習問題を利用してしっかり触れておこう。

(1)　反応経路

$A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$

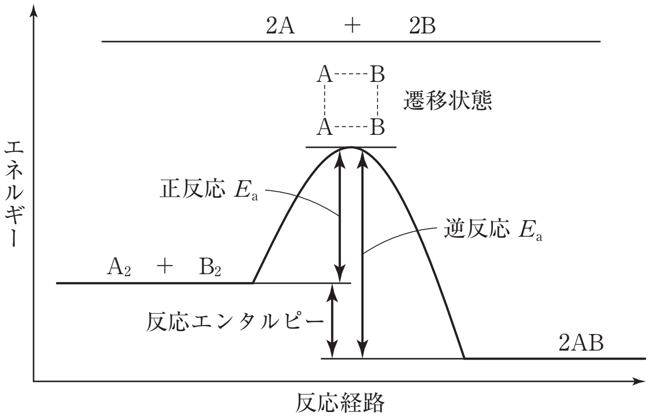
①反応物 A_2 と B_2 の衝突

②遷移状態（活性化状態）

：活性錯合体になっている

③生成物 AB

このとき，遷移状態になるために必要なエネルギー，すなわち反応が進行するために必要なエネルギーを活性化エネルギー（E_a）という。



第16講　演習問題

3

〔Ⅱ〕 次の文章を読んで，問1～問5に答えよ。

25℃，1.013×10^5 Paにおける気体のエタンC_2H_6とプロパンC_3H_8の生成エンタルピーはそれぞれ－84kJ/mol，－105kJ/mol，炭素の昇華エンタルピーが717kJ/mol，水素分子のH−H結合の結合エネルギーが436kJ/molである。また，エタンやプロパンにおけるC−C結合の結合エネルギーをQ_1(kJ/mol)，C−H結合の結合エネルギーをQ_2(kJ/mol)とし，それらは化合物によらず一定とする。

問1　エタンの解離エネルギーQを，Q_1とQ_2を用いて表せ。

問2　エタンの生成エンタルピーをQ_1とQ_2を用いて表せ。

問3　プロパンの生成エンタルピーをQ_1とQ_2を用いて表せ。

問4　Q_1およびQ_2の値を求めよ。

問5　問4で得られたQ_1およびQ_2の値を用いて，ブタンC_4H_{10}(気)の生成エンタルピーを求めよ。

〔Ⅲ〕 次の問１～問４に答えよ。必要であれば以下の化学反応式とエンタルピー変化ΔHを用いよ。

$$H_2(\text{気体}) + \frac{1}{2}O_2(\text{気体}) \longrightarrow H_2O(\text{液体}) \quad \Delta H = -286\,\text{kJ}$$

$$C(\text{黒鉛}) + \frac{1}{2}O_2(\text{気体}) \longrightarrow CO(\text{気体}) \quad \Delta H = -111\,\text{kJ}$$

$$C(\text{黒鉛}) + O_2(\text{気体}) \longrightarrow CO_2(\text{気体}) \quad \Delta H = -394\,\text{kJ}$$

$$\frac{1}{2}N_2(\text{気体}) + \frac{1}{2}O_2(\text{気体}) \longrightarrow NO(\text{気体}) \quad \Delta H = 90.4\,\text{kJ}$$

$$\frac{1}{2}N_2(\text{気体}) + O_2(\text{気体}) \longrightarrow NO_2(\text{気体}) \quad \Delta H = 33.9\,\text{kJ}$$

問１　1.0 molのCO(気体)を燃焼させてCO_2(気体)が生成するときに発生する熱量と，ある物質量のNO(気体)を燃焼させてNO_2(気体)が生成するときに発生する熱量が同じであった。このときのNO(気体)の物質量(mol)を有効数字２桁で求めよ。

問２　不斉炭素原子をもたないα-アミノ酸であるグリシン(固体)1.0 molを完全燃焼させたところ，CO_2(気体)，H_2O(液体)，N_2(気体)が生じ，966 kJの熱を発生した。この反応の化学反応式とエンタルピー変化ΔHを示せ。なお, すべての物質の表記は化学式とし, 物質の状態も記すこと。

問３　グリシン(固体)の生成エンタルピー(kJ/mol)を有効数字３桁で求めよ。

問４　アミノ酸同士の脱水反応により縮合した化合物をペプチドという。あるペプチドが1.0 mol生成したとき，この脱水縮合反応における結合エネルギーの変化量として，48.0 kJの増加が認められた。このペプチドは何分子のアミノ酸の脱水縮合化合物であるか答えよ。なお，C−N，C−O，N−H，O−Hの結合エネルギーは右の表のとおりとする。

結合	C−N	C−O	N−H	O−H
結合エネルギー(kJ/mol)	292	352	391	463

第16講　確認テスト

1　N≡N結合の結合エネルギーを945 kJ/mol，N−H結合の結合エネルギーを391 kJ/mol，H−H結合の結合エネルギーを436 kJ/molとするとき，次の(1)，(2)に答えよ。ただし，原子量はH＝1，N＝14とする。

(1)　窒素分子 1 molと水素分子 3 molを，それぞれ結合を切断して，窒素原子 2 molと水素原子 6 molをつくりたい。このとき，必要なエネルギーはあわせて何kJか。最も近い値を，次の㋐～㋓の中から一つ選べ。

㋐　1127　　㋑　1308　　㋒　2253　　㋓　3380

(2)　窒素224 gと水素48 gの混合気体がある。これを完全に反応させてアンモニアをつくった。このとき，発生する熱量は何kJか。最も近い値を，次の㋐～㋓の中から一つ選べ。

㋐　279　　㋑　372　　㋒　558　　㋓　744

〈Note〉

第17講

3　反応速度

反応速度に関して苦手意識を持っている人が多い。しかし，入試問題の出題パターンは完全に決まっており，その一通りをきちんと押さえておけば必ず解ける。反応速度を大きくするにはどうすればいいのか。反応速度はどのように表すことができるのか。どんな実験からそれを求めることができるのか。演習問題を利用してしっかり触れておこう。

⑴　反応経路

A_2　＋　B_2　⟶　2AB

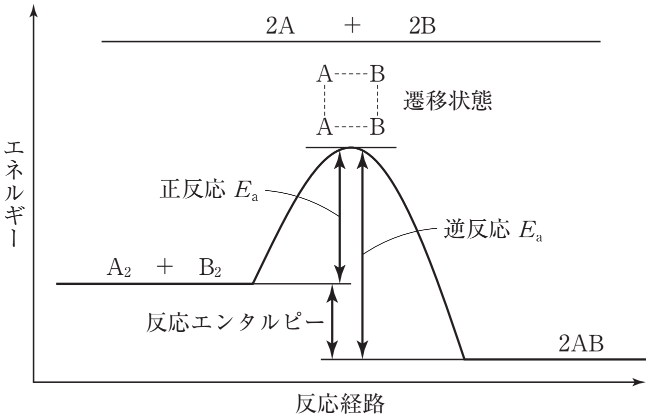
①反応物 A_2 と B_2 の衝突

②遷移状態(活性化状態)

：活性錯合体になっている

③生成物 AB

このとき，遷移状態になるために必要なエネルギー，すなわち反応が進行するために必要なエネルギーを活性化エネルギー(E_a)という。



⑵　反応速度を支配する因子

反応速度を大きくするには…

①触媒を加える

活性化エネルギー E_a が小さくなる。

正確には，小さくするものを正触媒，大きくするものを負触媒という。

②温度を上げる

反応物の運動エネルギーが大きくなるため，活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子が増加する。

③反応物の濃度を大きくする

衝突回数が増加する。

濃度が大きくなれば，比例して反応速度も大きくなる。

xA　＋　yB　⟶　zC について

$v = k[\mathrm{A}]^x[\mathrm{B}]^y$　(反応速度式)

k：速度定数(温度と活性化エネルギーで決まる→※)

※x，y はかならずしも反応式の係数と一致するとはかぎらない。正確には実験から求まるものである。

※アレニウスの式

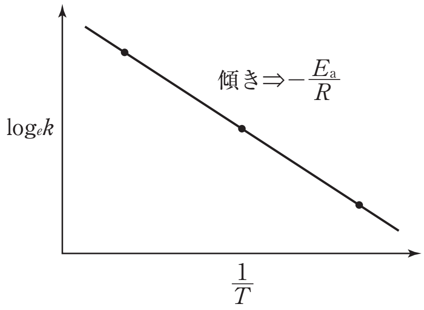
速度定数は温度が高いほど，また，活性化エネルギーE_aが小さいほど，大きくなる。これを表しているのがアレニウスの式である。

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (A：定数)$$

この式の両辺の対数をとると，

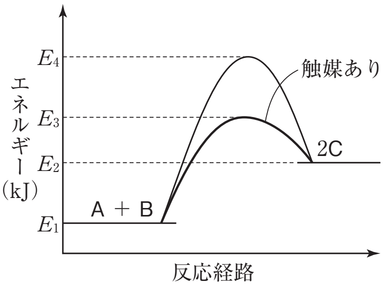
$$\log_e k = \log_e A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

となる。x軸に$\frac{1}{T}$，y軸に$\log_e k$をとってグラフにすると，その傾きからE_aを求めることができる。



第17講　演習問題

4　右の図は A ＋ B ⇄ 2C で示される反応の経路とエネルギーの関係を示したものである。これについて次の問1～3に答えよ。



問1　正反応の反応エンタルピーはいくらか。

問2　正反応の活性化エネルギーはいくらか。

問3　触媒を加えたときの逆反応の活性化エネルギーはいくらか。

5

化学反応の反応速度定数は，温度などの反応条件が一定であれば一定の値であるが，温度の上昇とともに急激に増加する。例えば，ヨウ化水素の分解反応（$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$）では，温度が647Kから716Kになると，反応速度定数は約30倍になる。アレニウスはいくつかの反応で反応速度定数が，

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \cdots\cdots ①$$

で表されることを示した。ここで，Aは比例定数，E_a（J/mol）は活性化エネルギー，T（K）は絶対温度，R（J/(mol·K)）は気体定数である。これを用いると，反応速度定数が温度によってどのように変化するかを測定することで，反応の活性化エネルギーを求めることができる。

(1)　①式の両辺の自然対数をとることにより，反応の活性化エネルギーE_aを求めることができる。その方法を簡潔に述べよ。

(2)　下線部において，温度T_1（647K）とT_2（716K）で反応速度定数を測定したところ，それぞれ$k_1 = 8.6 \times 10^{-5}$ L/(mol·s)と$k_2 = 2.5 \times 10^{-3}$ L/(mol·s)であった。(1)の結果を用いてこの反応の活性化エネルギーE_aを求めよ。ただし，速度定数k_1とk_2の値を自然対数で表すと$\log_e k_1 = -9.3$と$\log_e k_2 = -6.0$となる。また気体定数Rは8.31 J/(mol·K)である。

第17講　確認テスト

1　反応の速度定数kは，気体定数R(J/(mol・K))，絶対温度T(K)および活性化エネルギーE(J/mol)を使って，以下の式(1)で表すことができる。

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \cdots\cdots(1)$$

ただし，Aは比例定数，eは自然対数の底である。この式は，Eが［　①　］ほど，またTが［　②　］ほど，kが大きくなることを意味している。次に，式(1)の両辺の自然対数をとると，以下の式(2)が得られる。

$$\log_e k = \boxed{\quad ③ \quad} + \log_e A \quad \cdots\cdots(2)$$

したがって，横軸にT^{-1}，縦軸に$\log_e k$をとると直線関係が得られ，その傾きからEを求めることができる。また，$T = x$から$T = 2x$に変化すると，速度定数は［　④　］倍となる。

問１　［　①　］および［　②　］にそれぞれあてはまる語句の組み合わせを次の㋐～㋓から選び，記号で答えよ。

㋐　①：大きい，②：大きい　　㋑　①：小さい，②：大きい

㋒　①：大きい，②：小さい　　㋓　①：小さい，②：小さい

問２　［　③　］および［　④　］にあてはまる適切な式の組み合わせを次の㋐～㋓から選び，記号で答えよ。

㋐　③：$-\dfrac{E}{RT}$　　④：$e^{\frac{E}{2Rx}}$　　㋑　③：$-\dfrac{E}{RT}$　　④：$e^{\frac{2E}{Rx}}$

㋒　③：$-\dfrac{RT}{E}$　　④：$e^{\frac{E}{2Rx}}$　　㋓　③：$-\dfrac{RT}{E}$　　④：$e^{\frac{2E}{Rx}}$

第18講

3　反応速度

(3)　反応速度式を求める実験

反応速度式を求めるには，単位時間あたりの反応物の減少量，もしくは生成物の増加量を測定していく。

その結果から

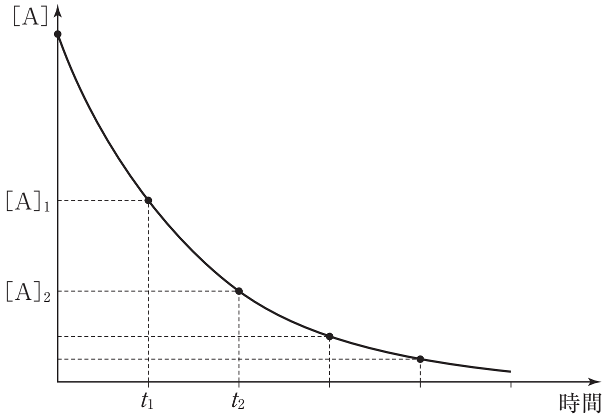
①平均の濃度

$$[\overline{A}]=\frac{[A]_1+[A]_2}{2}$$

②平均の速度

$$\overline{v}=-\frac{[A]_2-[A]_1}{t_2-t_1}$$

を計算する。



(4)　一次反応の半減期

半減期とは，濃度が半分になるまでの時間である。一次反応では，この数値が一定になる。

4　化学平衡

多くの反応は可逆反応であり，平衡状態になっていく。平衡状態になったときの各物質の濃度は，実験しなくても，平衡定数を使えば計算から求めることができる。与えられた平衡定数を用いて，平衡状態の物質の濃度，平衡の進行方向を答えられるようになるのが目標となる。

(1)　反応の進行方向

反応は

①乱雑さが増加する方向

②エネルギーが小さくなる方向

へ進行していく。

例　$2O_3 \longrightarrow 3O_2$　$\Delta H = -285\,\mathrm{kJ}$

$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$　$\Delta H = -95\,\mathrm{kJ}$

$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$　$\Delta H = -197\,\mathrm{kJ}$

第18講　演習問題

6　以下の文を読み，問いに答えよ。(2)の［イ］～［キ］には適切な数値を入れ，(3)には適切な番号を選べ。

化学反応の速さ(反応速度)は，単位時間に減少する反応物の量や，生成する生成物の量によって知ることができる。五酸化二窒素の気体の分解反応は，次の式で表される。

$$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

(1)　反応開始後の時間t_1におけるN_2O_5の濃度をC_1，時間t_2における濃度をC_2とすると，t_1からt_2までの間における平均の反応速度vは，$v=$［式　ア］と表すことができる。ただし，$t_1 < t_2$とする。

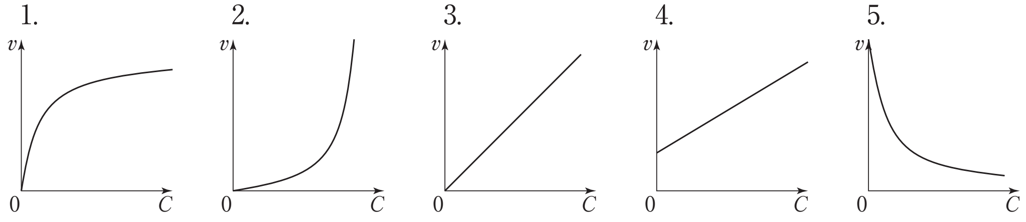
(2)　反応を開始してからの時間t(s)におけるN_2O_5の濃度C(mol/L)の関係を調べると，表のようになる。

表，N_2O_5の分解反応におけるN_2O_5の濃度の時間変化

時間t(s)	0	600	1200	1800
濃度C(mol/L)	［オ］［カ］.［キ］$\times 10^{-3}$	12.5×10^{-3}	9.3×10^{-3}	6.9×10^{-3}

600秒ごとの平均の反応速度は時間とともに減少するが，600秒ごとの平均の反応速度を600秒ごとの平均のN_2O_5の濃度で割った値は［イ］.［ウ］$\times 10^{-［エ］}$(1/s)となり，一定である。このように，反応速度の平均値はN_2O_5の平均濃度に比例する。このときの比例定数kは反応速度定数と呼ばれる。これより，$t=0$(s)のときのN_2O_5の濃度(初濃度)は，［オ］［カ］.［キ］$\times 10^{-3}$(mol/L)であることがわかる。ただし，［イ］には0以外の数字を入れよ。

(3)　平均の反応速度を縦軸に，平均の濃度を横軸にとってグラフに表した場合，正しいものは次図のうちのどれか。



7　酢酸エチルの加水分解反応の反応式は以下の通りである。

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

次の問いに答えよ。

問１　一次反応では，反応時間tとそのときの反応物の濃度[A]との関係は，反応物の初濃度を$[A]_0$，反応速度定数をkとすると，以下の式で表される。

$$\log_e[A] = -kt + \log_e[A]_0$$

酢酸エチルの加水分解反応において，酢酸エチルの濃度が反応時間０分の値の1/2になるのに要する時間を求めよ。必要であれば，$\log_e 2 = 0.693$，$\log_e 3 = 1.10$，$\log_e 5 = 1.61$，$k = 1.011 \times 10^{-2}$を用いよ。

□.□□ × 10^□ min

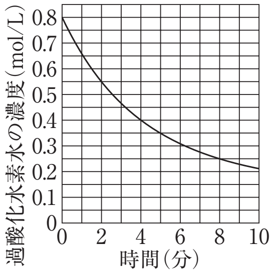
問２　酢酸エチル濃度が1/2になってから，更に1/4になるまでに要する時間は，問１で求めた時間の何倍か。以下の①～⑨から選べ。必要であれば，$\log_e 2 = 0.693$，$\log_e 3 = 1.10$，$\log_e 5 = 1.61$を用いよ。

①　0.250　②　0.500　③　0.693　④　1.00　⑤　1.10

⑥　1.41　⑦　1.61　⑧　2.00　⑨　4.00

第18講　確認テスト

1　過酸化水素水に触媒を加えて酸素が発生する。下図はこの反応における過酸化水素水の濃度(mol/L)と時間(分)の関係を示したものである。問１～問４に答えよ。



問１　下線で示した触媒に関する記述として，正しいものはどれか。

㋐　触媒は，反応エンタルピーを低下させることによって，反応の速さを増大させる作用をもつ。

㋑　触媒作用は，触媒と反応物からなる中間体をつくり，これから生成物ができる。このため，中間体の分解にともなって，触媒も分解する。

㋒　触媒として少量のFe^{3+}を加えると，急速に反応して酸素を発生する。これは活性化エネルギーの高い反応経路が，新たにつくられるためにおこる。

㋓　触媒として酸化マンガン(Ⅳ)の小さな粒子を加えると，常温でも激しく分解して酸素を発生する。

問２　反応開始２分から５分の間における過酸化水素の平均分解速度(mol/L・分)として，最も近い値はどれか。

㋐　0.040　　㋑　0.067　　㋒　0.11　　㋓　0.39

問３　問２の反応において，過酸化水素水300 mLを用いたとき，発生した酸素の物質量(mol)として，最も近い値はどれか。

㋐　0.030　　㋑　0.040　　㋒　0.060　　㋓　0.096

問４　この分解反応の反応速度定数k(分$^{-1}$)として最も近い値はどれか。
ただし，反応速度$v=k[H_2O_2]$にしたがう。また，計算には反応開始２分から５分の間の過酸化水素の平均分解速度と平均の濃度を用いよ。

㋐　0.078　　㋑　0.15　　㋒　0.27　　㋓　0.33

第19講

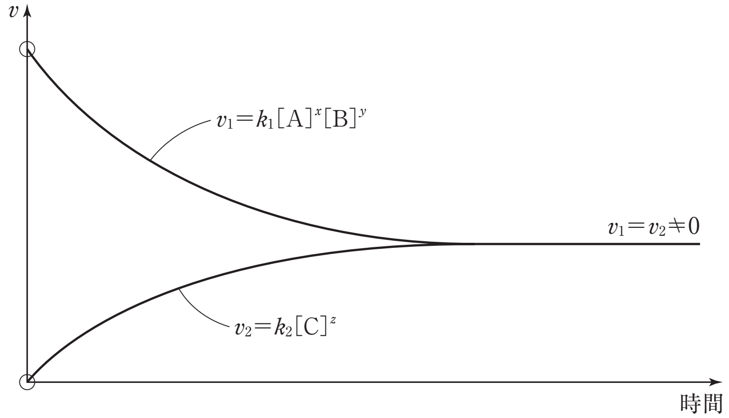
4 化学平衡

(2) 平衡状態

可逆反応を放置すると，正反応の速さと逆反応の速さが一致し，見かけ上反応が停止した状態になる。これを平衡状態という。

$$x\mathrm{A} + y\mathrm{B} \rightleftarrows z\mathrm{C}$$

正反応の速さ v_1
逆反応の速さ v_2
見かけの速さ $v_1 - v_2$



(3) 化学平衡(質量作用)の法則

$x\mathrm{A} + y\mathrm{B} \rightleftarrows z\mathrm{C}$ が平衡状態にあるとき，次の式が成立する。

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\mathrm{C}]^z}{[\mathrm{A}]^x[\mathrm{B}]^y}$$

K を平衡定数といい，温度が一定のときは常に一定値となる。
また，A，B，Cが気体のとき，

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

が成立するため，

$$K = \frac{{P_\mathrm{C}}^z}{{P_\mathrm{A}}^x{P_\mathrm{B}}^y}(RT)^{x+y-z}$$

と表すことができる。

この $\dfrac{{P_\mathrm{C}}^z}{{P_\mathrm{A}}^x{P_\mathrm{B}}^y}$ を圧平衡定数 K_p という。

第19講　演習問題

8　下の文章を読んで，以下の問いに答えよ。ただし，解答に際して数値の有効数字は2桁とせよ。

可逆反応の平衡について，その化学反応式とエンタルピー変化ΔHが次式で表される場合を考える。

$$aA + bB \rightleftarrows cC \quad \Delta H = Q(kJ) \quad \cdots\cdots ①$$

ここで，a，b，cは係数，A，B，Cは気体分子の化学式を表す。ただし気体A，B，Cは理想気体の状態方程式に従うものとする。A, B, Cのモル濃度を[A](mol/L)，[B](mol/L)，[C](mol/L)で表すとき，この可逆反応の平衡定数Kは次式で表される。

$$K = \frac{[C]^c}{[A]^a[B]^b}$$

また，気体A，B，Cの分圧をp_A(kPa)，p_B(kPa)，p_C(kPa)で表すとき，圧平衡定数K_pを次式で表すことができる。

$$K_p = \frac{{p_C}^c}{{p_A}^a {p_B}^b}$$

温度Tが一定であれば，K_pもKと同様に一定の値となる。

問1　$K = K_p$が成立するためのa，b，cの間の条件式を書け。

問2　①式において，$a = 1$，$b = 1$，$c = 2$の場合を考える。最初に，体積1Lの容器に温度300Kの気体Cを導入した。反応容器は常に300Kに保たれるものとする。反応開始後，気体A，B，Cの物質量がそれぞれ1.0mol，1.0mol，8.0molのときに平衡状態に達した。気体Cをさらに4.0mol加えると①式の反応が起こり，ふたたび平衡状態に達した。

(1)　最終的に容器内に含まれる気体A，B，Cの物質量はそれぞれ何molであるか。その数値を書け。また導出過程も記述せよ。

(2)　最初に気体Cを容器に入れた直後(状態1)および2回目の平衡状態に到達した後(状態2)における，気体Cの分圧は何kPaか。その数値を書け。

第19講　確認テスト

1　H_2(気)とI_2(気)が反応しHI(気)が生成する反応では(1)式の化学平衡が成り立つ。

$$H_2(気) + I_2(気) \rightleftarrows 2HI(気) \quad \cdots\cdots(1)$$

この化学平衡および気体の性質に関する下の問1，問2に答えよ。ただし，原子量は，H=1，I＝127とし，平衡状態では，それぞれ気体は理想気体とみなせるものとする。また，420℃における(1)式の平衡定数Kは49とする。

問1　容器中にH_2(気)およびI_2(気)の濃度がそれぞれ0.45 mol/Lになるように入れ，420℃に保ったところ，十分な時間が経過した後に平衡状態に達した(平衡状態A)。この平衡状態での，HIの密度(g/L)はいくらか。次の㋐～㋓から最も近いものを選び，記号で答えよ。

㋐　25　　㋑　45　　㋒　79　　㋓　90

問2　420℃で，平衡状態Aにある容器中にH_2(気)とI_2(気)をさらに加え，そのときのH_2とI_2の濃度をそれぞれ0.55 mol/Lにした。この状態から十分に時間が経過し平衡状態に達したときのHIの濃度(mol/L)はいくらか。次の㋐～㋓から最も近いものを選び，記号で答えよ。

㋐　7.0×10^{-1}　　㋑　1.1　　㋒　1.4　　㋓　2.8

〈Note〉

第20講

4　化学平衡

(4)　ルシャトリエの原理（平衡移動の法則）

反応が平衡状態にあるとき，平衡を支配する因子（温度・濃度・圧力）を変化させると，その影響を緩和する方向へ平衡が移動する。

例　$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3 \quad \Delta H = -92\,\mathrm{kJ}$

①温度を上げる→吸熱方向へ

②圧力を上げる→mol減少方向へ

③酸を加える（NH_3を取り除く）→NH_3増加方向へ

注：固体を含む気体の平衡の場合

固体の濃度は一定であり，気体の圧力にも無関係のため，固体を少量加えても平衡は移動しない。

☆今後扱っていく単元は，すべて平衡の絡むものばかりである。平衡定数の計算はきちんとクリアしておこう。

第20講　演習問題

9　以下の文章を読み，問いに答えよ。

窒素と水素からアンモニアを合成する反応は，下の式のように発熱反応であり，総物質量が減少する反応である。

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3 \quad \Delta H = -92\,\mathrm{kJ}$$

(1)　体積1.0Lの密閉容器中に窒素1.3molと水素2.9molを入れ，500℃に保ち平衡に達したとき，アンモニアは0.6mol生成していた。このときの反応の平衡定数K（$(\mathrm{L/mol})^2$）を求めよ。

(2)　体積2.0Lの密閉容器中に窒素0.4mol，水素1.2mol，アンモニア2.2molを入れ，500℃で放置したとき，容器内のアンモニアの物質量は，増加する，減少する，変わらない，のいずれか。

10　次の反応が平衡状態にあるとき，(1)から(6)の操作を行うと，平衡はどうなるか。右に移動するときは「右」，左に移動するときは「左」，移動しないときには「×」で答えよ。ただし，固体の体積は無視できるものとする。また，(1)から(6)に表記した条件以外は一定に保たれているものとする。

$$CO_2 + C(固) \rightleftarrows 2CO \quad \Delta H = 150\,kJ$$

(1)　温度を上げる
(2)　圧力を加える
(3)　C(固)を少量加える
(4)　体積一定でArを加える
(5)　圧力一定でArを加える
(6)　触媒を加える

11　次の文を読み，問いに答えよ。

アンモニアは，無色で刺激臭をもつ気体である。工業的には，鉄を含む触媒を用いて，圧力3.0×10^7Pa付近，温度500℃付近で，水素と窒素から直接合成される。

図は，水素と窒素を3：1の物質量比で混合して平衡に達したときの，各温度における気体中に含まれるアンモニアの物質量百分率を表している。曲線(b)は，触媒を加えて圧力を3.0×10^7Paに保った場合の結果である。次の問いに答えよ。なお，気体はすべて理想気体と見なすこと。

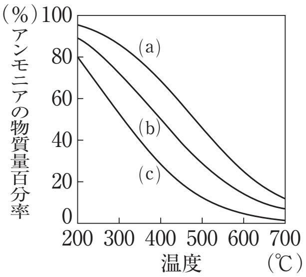


図　アンモニアの物質量百分率

(i)　図とルシャトリエの原理に基づいて考えると，アンモニアが生成する反応は発熱反応か，吸熱反応か。「発熱」，「吸熱」，「判断できない」のいずれかで答えよ。

(ii)　工業的なアンモニア合成の反応温度は500℃付近である。
図からわかるように低温でアンモニアの物質量百分率がより高くなるにもかかわらず，500℃付近で反応させるのはなぜか。理由を簡潔に記せ。

(iii)　触媒を加えて圧力を6.0×10^7Paに保った場合の平衡におけるアンモニアの物質量百分率の温度変化は，図の曲線(a)，(b)，(c)のうちいずれか，記号で記せ。

(iv)　触媒を加えず圧力を3.0×10^7Paに保った場合の平衡におけるアンモニアの物質量百分率の温度変化は，図の曲線(a)，(b)，(c)のうちいずれか，記号で記せ。

(v)　曲線(b)は537℃，3.0×10^7Paで20%の値をとる。このときアンモニアが1.0×10^5mol存在すれば，反応前の水素と窒素の混合気体の体積は，27℃，3.0×10^7Paで何m^3か，有効数字２桁で記せ。ただし，気体定数Rは8.3×10^3Pa・L/(mol・K)とする。

第20講　確認テスト

1　次の文章を読み，空欄Ａ～Ｄにあてはまる最も適した答えをそれぞれの解答群から選べ。気体はすべて理想気体として取り扱うものとする。

四酸化二窒素N_2O_4は，常温付近では次式のように二酸化窒素NO_2に一部解離して平衡を保っている。

$$N_2O_4(\text{気体}) \rightleftarrows 2NO_2(\text{気体})$$

いま，純粋なN_2O_4をピストン付きの気密容器にn(mol)入れて一定温度T(K)，一定圧力P(Pa)で放置した。その結果，容積がV(mL)になって平衡に達した。

(1)　N_2O_4は無色，NO_2は褐色の気体である。これらの混合気体の平衡がなりたっているとき，ピストンを固定して容積を一定に保ったまま温度を上げると混合気体の色が濃くなった。したがってN_2O_4からNO_2を生じる反応は［　Ａ　］反応である。また，ピストンを押して容積を減少させることで混合気体の圧力を増した場合，容器内のNO_2の物質量は［　Ｂ　］。このとき［　Ａ　］と［　Ｂ　］に入る語句の正しい組み合わせを下記の解答群から選べ。

ＡとＢの組み合わせの解答群

㋐　Ａ：発熱　Ｂ：減少する　　㋑　Ａ：発熱　Ｂ：増加する
㋒　Ａ：吸熱　Ｂ：減少する　　㋓　Ａ：吸熱　Ｂ：増加する

(2)　平衡を保っている容器内の混合気体について，温度を一定に保ったまま，容器の体積を変化させないようピストンを固定して，アルゴンガスを加えた。このときN_2O_4が解離する割合は［　Ｃ　］。一方，温度を一定に保ったまま，アルゴンガスを加えても容器内の混合気体の圧力が常に一定になるようにピストンを動かした場合，N_2O_4が解離する割合は［　Ｄ　］。このとき［　Ｃ　］と［　Ｄ　］に入る語句の組み合わせを下の解答群から選べ。

ＣとＤに入る組み合わせの解答群

㋐　Ｃ：大きくなる　Ｄ：変化しない　　㋑　Ｃ：変化しない　Ｄ：大きくなる
㋒　Ｃ：変化しない　Ｄ：小さくなる　　㋓　Ｃ：小さくなる　Ｄ：変化しない

第21講　演習問題

12　H_2とI_2が反応してHIが生成する(1)の気体反応は，可逆反応である。

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI \quad \cdots\cdots(1)$$

この反応において，正反応の反応速度v_1はH_2およびI_2の濃度に比例し，逆反応の反応速度v_2はHIの濃度の２乗に比例することが知られている。次の問いに答えよ。

問ⅰ　(1)式の可逆反応の平衡定数Kを，正反応の速度定数k_1および逆反応の速度定数k_2を用いて表せ。

問ⅱ　容積一定の密閉容器にH_2 30.0 molとI_2 20.0 molを入れて高温に保ったところ，(ア)平衡状態となりHIの物質量は36.0 molとなった。

問Ａ　容器内の温度を保ったままI_2を追加したところ，新しい平衡状態となり，このときのv_2は，下線(ア)の平衡状態でのv_2の2.25倍であった。容器に追加したI_2の物質量は何molか。解答は小数点以下第１位を四捨五入で示せ。

問Ｂ　問Ａで，下線(ア)の平衡状態にI_2を追加した直後のv_1は，そのときのv_2の何倍か。解答は小数点以下第１位を四捨五入して示せ。

13　次の文を読み，問いに答えよ。

窒素の単体は大気の約80％を占めており，我々にとって非常に身近な存在であり，常温では化学的に安定である。しかし，高温では種々の反応を行い，さまざまな化合物をつくる。例えば，酸素とは色々な酸化数の化合物をつくる。窒素酸化物の一つである一酸化窒素は空気中では直ちに酸化され，二酸化窒素になる。二酸化窒素は，低温では二量体（２分子間で結合したもの）になる。この反応は可逆反応であり，二量体１molが生成するときには，57.2 kJの熱が放出される。

今，(a)純粋なこの二量体0.276 gを先に封じた無色透明なガラス製の注射器の中に入れ，27℃，1.0 atm（1.01×10^5 Pa）に保った。(b)その後，ピストンの位置を固定して，この注射器を氷水の入ったビーカーに浸けた。

1.　下線部(a)の条件では，二量体の20％が二酸化窒素になる。平衡状態に達したときの内容積は何mLか。また，この反応の27℃における平衡定数を求めよ。これらの計算過程も簡潔に記せ。なお，気体は理想気体と仮定せよ。

2.　下線部(b)の操作により観察される試料の色の変化について，理由とともに簡潔に説明せよ。なお，注射器の内容積の温度による変化は無視せよ。

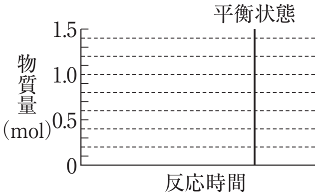
14　次の操作1および操作2を行った。問1～問5に答えよ。計算結果は有効数字2桁で答えよ。

操作1　1.12 molの酢酸と1.30 molのエタノールを混合し，25℃に保ったところ酢酸エチルが生じ平衡状態に達した。

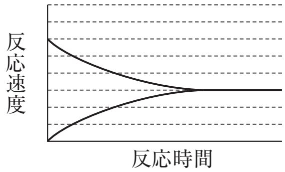
操作2　上記の反応混合物から酢酸を分離し，水で希釈して1.0 Lの水溶液とした。その水溶液20 mLをとって，0.20 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ，32 mLを要した。

問1　操作1で平衡状態の反応溶液に含まれる酢酸の物質量(mol)を計算せよ。

問2　操作1の反応の25℃における平衡定数を計算せよ。



問3　酢酸0.10 mol，エタノール0.10 mol，酢酸エチル0.30 mol，水0.30 molの混合物を25℃に保ったとき，平衡状態における酢酸エチルの物質量(mol)を求めよ。また，主な計算式も書け。



問4　操作1におけるエタノールと生成する酢酸エチルの物質量(mol)の時間変化を，エタノールは実線で，酢酸エチルは破線でそれぞれ右上の図に図示せよ。

問5　操作1における正反応速度と逆反応速度の時間変化の概略が右図に示されている。触媒を用いて反応を行ったときの正反応速度と逆反応速度の時間変化を，正反応の反応速度は実線で，逆反応の反応速度は破線でそれぞれ図示せよ。

第21講　確認テスト

1　次の文章を読み，〔1〕～〔7〕の問いに答えよ。ただし，必要に応じて，以下の値を用いよ。
気体定数：$R = 8.3 \times 10^{-3}$ MPa・L/(mol・K)　　1MPa $= 1 \times 10^{6}$ Pa

気体Aを気体Bと反応させると気体Cが発生する。ピストン付きの容器内に気体Aを1.0mol，気体Bを2.0mol入れ，60MPa，500℃に保ったところ，気体Cが混合気体の体積比で50％に達したところで平衡状態になった。この可逆反応の化学反応式とエンタルピー変化ΔHは次のように表される。

$$\mathrm{A(気)} + \mathrm{2B(気)} \rightleftarrows \mathrm{C(気)} \quad \Delta H = -90\,\mathrm{kJ}$$

〔1〕平衡状態の気体Aの物質量(mol)を計算し，最も適当な値を下の選択肢の中から選べ。
㋐　0.25　㋑　0.50　㋒　0.75　㋓　1.00

〔2〕反応開始から平衡状態に達するまでの反応エンタルピーを計算し，最も適当な値を下の選択肢の中から選べ。
㋐　−23　㋑　−46　㋒　−68　㋓　−90

〔3〕平衡状態において容器内の混合気体の体積(L)はいくらか。最も適当な数値を下の選択肢の中から選べ。ただし，気体分子自身の大きさや分子間力はゼロとして考えよ。
㋐　0.026　㋑　0.16　㋒　0.21　㋓　0.26

〔4〕平衡状態において，気体Cの分圧(MPa)を計算し，最も適当な値を下の選択肢の中から選べ。
㋐　15　㋑　30　㋒　45　㋓　60

〔5〕モル濃度の代わりに分圧を用いて平衡定数を求めよ。最も適当な平衡定数を下の選択肢の中から選べ。
㋐　0.0050 $\mathrm{MPa^{-2}}$　㋑　0.0075 $\mathrm{MPa^{-2}}$　㋒　0.020 $\mathrm{MPa^{-1}}$　㋓　0.020 $\mathrm{MPa^{-2}}$

〔6〕次の(i)～(iv)の操作を加えると，気体Cの生成量はどのように変化するか。最も適当なものを下の選択肢㋐～㋒の中から選べ。なお，同じ記号を何度用いてもよい。
(i)　ピストンを押し，圧力を200MPaにする。
(ii)　容器内の温度を700℃まで上げる。
(iii)　体積一定のまま，容器内に気体A～Cと反応しない気体を加える。
(iv)　圧力一定のまま，容器内に気体A～Cと反応しない気体を加える。
㋐　増加する　㋑　減少する　㋒　変化しない

〔7〕この反応に触媒を用いることができる。触媒の役割について述べた下の文から最も適当なものを選べ。

㋐　正反応の速度を大きくし，逆反応の速度を小さくするため，平衡状態での気体Ｃの生成量が増加する。

㋑　正反応，逆反応とも反応速度が大きくなるが，平衡状態での気体Ｃの生成量に変化はない。

㋒　活性化エネルギーを小さくし，平衡状態での気体Ｃの生成量を増加させる。

㋓　活性化エネルギーが小さくなり，正反応の速度だけが大きくなる。

第６章　溶液

第22講

1　固体の溶解平衡

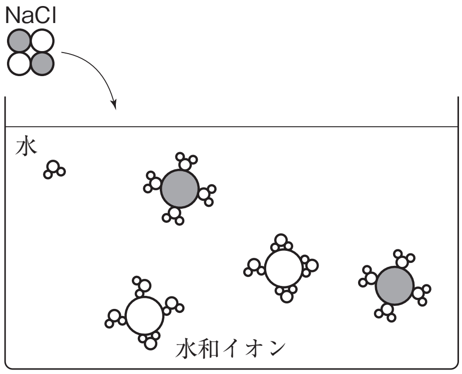
化学反応は，粒子の衝突によって始まっていく(→第５章3(1))。しかし，物質の多くは固体で存在し，そのままの状態では粒子が自由に運動できないため，反応が進行しにくい。そこで，化学反応の多くは溶液でおこなっていく。物質をどんな溶媒に溶かせばいいのか，どれだけ溶けるのか，を考えていく。

(1)　溶解

溶質が溶媒に溶けて，均一な溶液になることを溶解という。

このとき，溶質は溶媒和(溶媒が水のときには水和)され安定している。

極性をもつ物質は極性溶媒によく溶け，無極性の物質は無極性溶媒によく溶ける。



(2)　固体の溶解度(易溶性物質)

(i)　表し方

通常，水100 gに溶解する限界量(g)で表す。溶解度を表す曲線を溶解度曲線という。

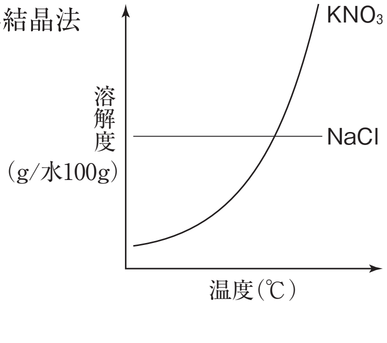
例　20℃のKNO_3の溶解度30

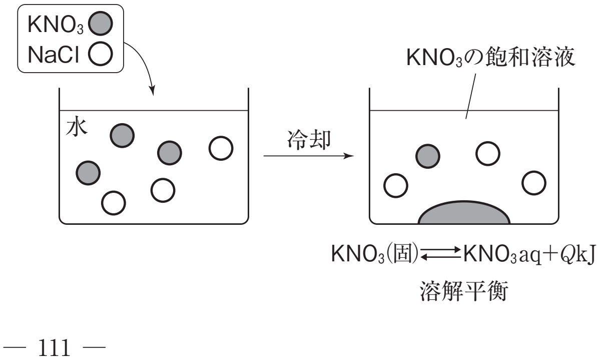
(ii)　計算

飽和溶液は溶質が限界量で溶解しているため，溶解度で表された溶液と同じものである。よって，飽和溶液は与えられた溶解度と，溶質・溶媒・溶液の比が同じである。

例題　20℃のKNO_3の飽和溶液195 g中，KNO_3は何gか。　**解**：45 g

※再結晶法





第22講　演習問題

1　20℃および50℃において，水に対するKNO_3の溶解度は，それぞれ32および85である。この値を用いて次の問(a)から(c)に答えよ。

(a)　20℃においてKNO_3の飽和水溶液50gの中には，何gのKNO_3が溶けているか。有効数字2桁で求めよ。

(b)　50℃におけるKNO_3の飽和水溶液100gを，20℃に冷却したときに析出するKNO_3の質量(g)として最も近いものを(1)～(5)から選び，番号で答えよ。

(1)　18　　(2)　25　　(3)　27　　(4)　29　　(5)　31

(c)　50℃におけるKNO_3の飽和水溶液100gから水20gを蒸発させたとき析出するKNO_3の質量(g)を求めよ。

2　次の文を読み，問いに答えよ。

溶解度とは，ある溶質が一定量の溶媒に溶ける限度量をいい，固体の溶解度は，一定温度で，溶媒100gに溶ける溶質の質量で表すことが多い。固体の溶解度は温度によって変化し，温度が高くなると溶解度が増加するものが多い。このような(a)温度による溶解度の差を利用して，溶液から結晶を析出させる方法を，（　ア　）といい，物質の精製によく用いられる。塩化ナトリウムのように温度による水への溶解度の変化が大きくない場合には，(b)溶媒である水を蒸発させて溶液を濃縮する方法や塩化ナトリウムの溶解度が小さく，水とよく混じりあう溶媒，たとえば，(c)エタノールを添加する方法が結晶を析出させるために用いられる。

(1)　文中の空欄（　ア　）に最も適する語句を記せ。

(2)　下線部(a)に関して，次の問いに答えよ。

硝酸カリウム28.5g，スクロース1.5gをそれぞれ60℃の水120gに溶解させたのち，0℃に冷却した。このとき，それぞれの溶液中で何gの結晶が析出するか。有効数字３桁で答えよ。結晶が析出しない場合には0gと記せ。0℃および60℃における硝酸カリウムおよびスクロースの溶解度は表1に示す値を用いよ。

表１　硝酸カリウムとスクロースの溶解度（g/100g－水）

温度	硝酸カリウム	スクロース
0℃	13.3	179
60℃	109	287

(3)　下線部(b)に関して，次の問いに答えよ。

塩化ナトリウム20gを水100gに溶かし，その水溶液から70℃で水を蒸発させると10gの塩化ナトリウムが析出した。このとき蒸発した水の質量(g)を有効数字２桁で答えよ。ただし，70℃における塩化ナトリウムの溶解度は，39g/100g－水である。

(4)　下線部(c)に関して，次の問いに答えよ。数値で答える場合は有効数字２桁で答えよ。

図１は25℃における水－エタノール混合溶媒中の塩化ナトリウムの溶解度であり，横軸は混合溶媒中のエタノールの質量分率を示している。25℃で塩化ナトリウムの飽和水溶液100gに100gのエタノールを加えて塩化ナトリウムの結晶を析出させたい。ただし，必要な数値は図1から読み取ること。

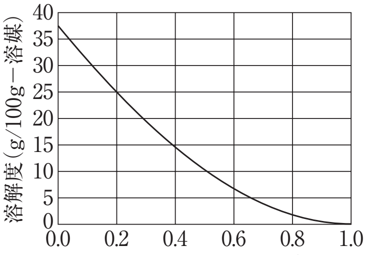


図１　25℃における水－エタノール混合溶媒中の塩化ナトリウムの溶解度

(i)　25℃で塩化ナトリウムの飽和水溶液100gをつくった。何gの塩化ナトリウムが含まれているか。

(ii)　問(i)でつくった塩化ナトリウムの飽和水溶液100gに100gのエタノールを加えた場合，混合溶媒中のエタノールの質量分率はいくらになるか。

(iii)　このとき，25℃で何gの塩化ナトリウムが析出するか。

第22講　確認テスト

1　硫酸銅(Ⅱ)の水への溶解度(g/水100g)は，20℃で20，40℃で29，60℃で40である。硫酸銅(Ⅱ)および硫酸銅(Ⅱ)五水和物の式量をそれぞれ160，250として，(1)～(3)に答えよ。

(1)　40℃における硫酸銅(Ⅱ)飽和水溶液の質量パーセント濃度はいくらか。最も近い値を㋐～㋓から選べ。

㋐　22　　㋑　29　　㋒　32　　㋓　39

(2)　60℃の水100gに硫酸銅(Ⅱ)五水和物を溶かし，硫酸銅(Ⅱ)の飽和水溶液をつくるとき，硫酸銅(Ⅱ)五水和物は何g必要か。最も近い値を㋐～㋓から選べ。

㋐　71　　㋑　76　　㋒　81　　㋓　86

(3)　60℃の硫酸銅(Ⅱ)飽和水溶液100gを20℃に冷却したとき，析出する硫酸銅(Ⅱ)五水和物は何gか。最も近い値を㋐～㋓から選べ。

㋐　15　　㋑　20　　㋒　25　　㋓　30

第23講

1　固体の溶解平衡

(3)　溶解度積（難溶性物質）

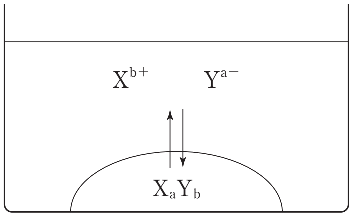
(i)　溶解度積

X_aY_b(固) $\rightleftarrows$ aX^{b+} ＋ bY^{a-} において

$$K=\frac{[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b}{[X_aY_b(\text{固})]}$$

固体の濃度は一定なので，

$$K[X_aY_b(\text{固})]=\underset{\text{溶解度積}}{K_{sp}}=[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b$$



※沈殿の有無判定

溶液中のX^{b+}とY^{a-}の濃度の積を溶解度積K_{sp}と比較する。

$[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b$　＜　K_{sp}　……　沈殿なし

$[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b$　＝　K_{sp}　……　飽和溶液（沈殿が生じる瞬間）

$[X^{b+}]^a[Y^{a-}]^b$　＞　K_{sp}　……　沈殿あり（沈殿＋飽和溶液）

(ii)　難溶性の塩（沈殿）

沈殿しない

・NH_4^+，アルカリ金属イオン

・強酸由来の陰イオン

NO_3^-

SO_4^{2-}（アルカリ土類金属イオン，Pb^{2+}は沈殿）

Cl^-（Pb^{2+}，Ag^+，Hg_2^{2+}は沈殿）

沈殿する

・OH^-，O^{2-}（アルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオンは溶解）

・弱酸由来の多価の陰イオン

CO_3^{2-}，$C_2O_4^{2-}$，SO_3^{2-}（NH_4^+，アルカリ金属イオンは溶解）

S^{2-}（イオン化傾向Al以上は溶解）

※いずれも強酸性にすると溶解（S^{2-}→イオン化傾向Sn以下は不溶）

例　塩化銅(Ⅱ)水溶液に硫化水素を吸収させる

塩化アルミニウム水溶液にアンモニア水を加える

第23講　演習問題

3　次の文の[　　]に入れる整数値を，必要なら四捨五入して求め，記入しなさい。なお，原子量はH＝1，O＝16とする。

一般に，固体の溶解度は，ある温度で溶媒100gに溶かすことのできる最大限の溶質の質量(g)で表される。ただし，結晶水を含む化合物が水に溶ける場合には，結晶水を含まない溶質の質量(g)で表される。

図１に化合物A，BおよびCの無水塩の水への溶解度曲線を示す。なお，水溶液から析出するときには，AおよびCは無水塩として析出し，Bは五水和物（B・$5H_2O$）として析出する。また，Bの式量は180である。

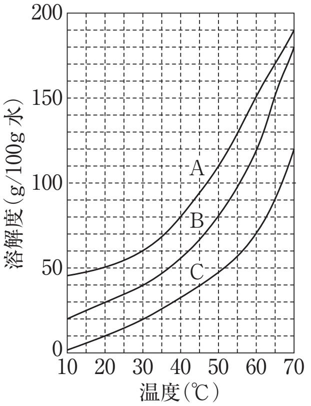


図１　化合物A,B,Cの溶解度曲線

Bの五水和物180gを溶かした50℃の水溶液が320gある。この水溶液のBの質量パーセント濃度は[1]%である。この水溶液を30℃まで冷却すると，Bの五水和物が[2]g析出する。

A80gとC20gを溶かした60℃の混合水溶液が200gある。この水溶液を20℃まで徐々に冷却するとき，得られる析出物（AとCの混合物）に含まれるAの質量パーセントは[3]%である。この冷却過程でAは[4]℃で析出し始め，Cは[5]℃で析出し始める。なお，溶解度は共存する他の溶質の影響を受けないものとする。

4　次の文を読み，以下の問１から問６に答えよ。

0.20 mol/L の $AgNO_3$，$Cu(NO_3)_2$，$Zn(NO_3)_2$ の３種類の水溶液を用意した。これらの水溶液をそれぞれ1.0 mLずつ別々の試験管にとり，それらに0.20 mol/L の塩酸1.0 mLを加え，よく振り混ぜたところ，$AgNO_3$ の入った試験管にのみ沈殿が見られた。このとき，沈殿した固体の AgCl と水に溶けて電離した Ag^+ と Cl^- との間に，①式のような溶解平衡が成り立っている。

$$AgCl(固) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \quad \cdots\cdots①$$

電離した Ag^+ と Cl^- のモル濃度をそれぞれ $[Ag^+]$ と $[Cl^-]$ で表すと，その平衡定数 K_{AgCl} は②式で表され，この K_{AgCl} のような定数を［ア］という。

$$K_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] \quad \cdots\cdots②$$

この(a)K_{AgCl} の値は温度が一定であれば常に一定に保たれているので，(b)このAgClの沈殿が入った試験管に過剰量の塩酸を加えると，①式の平衡は左辺へ移動してさらにAgClが沈殿し，$[Ag^+]$ は著しく小さくなる。このことを［イ］といい，過剰量の Cl^- を含む水溶液中では Ag^+ はほぼ完全にAgClとして沈殿している。

次に，上記の(c)0.20 mol/L の塩酸1.0 mLを加えた $Cu(NO_3)_2$ と $Zn(NO_3)_2$ の入った試験管に硫化水素 H_2S を十分に通じると，$Cu(NO_3)_2$ の入った試験管には［ウ］色のCuSの沈殿を生じた。この場合も，CuS(固)と電離した Cu^{2+} と S^{2-} との間に①式と同様な電離平衡が成り立ち，その平衡定数 K_{CuS} は③式で表される。

$$K_{CuS} = [Cu^{2+}][S^{2-}] \quad \cdots\cdots③$$

また，H_2S については水溶液中で④式のような電離平衡が成り立ち，その平衡定数は⑤式で表される。

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-} \quad \cdots\cdots④ \qquad K_{H_2S} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} \quad \cdots\cdots⑤$$

酸性の溶液では $[S^{2-}]$ は小さいので，硫化物の［ア］が小さい Cu^{2+} しか沈殿せず，［ア］の大きい(d)Zn^{2+} はもっと $[S^{2-}]$ が大きい条件でしか沈殿しない。

問１　［ア］～［ウ］にあてはまる適切な語句を記せ。

問２　下線部(a)について，0.20 mol/L の $AgNO_3$ 水溶液1.0 mLに0.20 mol/L の塩酸1.0 mLを加え，よく振り混ぜたとき，沈殿せずに電離している Ag^+ のモル濃度を計算せよ。ただし，$K_{AgCl} = 2.0 \times 10^{-10}\,(mol/L)^2$ とし，AgClの溶解度は十分小さいものとする。

問３　下線部(b)に関連して，0.20 mol/L の $AgNO_3$ 水溶液1.0 mLに0.40 mol/L の塩酸1.0 mLを加え，よく振り混ぜたとき，沈殿せずに電離している Ag^+ のモル濃度を計算せよ。

問4　下線部(c)について，0.20 mol/L の $Cu(NO_3)_2$ 水溶液 1.0 mL に 0.20 mol/L の塩酸 1.0 mL を加えた溶液に，H_2S を十分に通じたとき，沈殿せずに電離している Cu^{2+} と S^{2-} のモル濃度を計算せよ。ただし，$K_{CuS} = 6.5 \times 10^{-30}\,(mol/L)^2$，$K_{H_2S} = 1.0 \times 10^{-21}\,(mol/L)^2$，$H_2S$ の飽和濃度 $[H_2S]$ を 0.10 mol/L とする。また，H_2S を十分に通じても溶液の pH や体積に変化はないものとする。

問5　下線部(d)について，0.10 mol/L の $Zn(NO_3)_2$ 水溶液に H_2S を十分に通じたとき，溶液中に ZnS の沈殿を生じ始めるのに必要な S^{2-} のモル濃度と，そのときの H^+ のモル濃度を求めよ。ただし，$K_{ZnS} = 2.0 \times 10^{-18}\,(mol/L)^2$ とし，H_2S の電離によって生じた H^+ のモル濃度は無視できるものとする。

問6　0.10 mol/L の $Zn(NO_3)_2$ 水溶液に H_2S を十分に通じたとき，最初に存在していた Zn^{2+} のちょうど 80 % が ZnS として沈殿した。そのときの H^+ のモル濃度を求めよ。

第23講　確認テスト

1　次の文章を読み，問1～3に答えよ。ただし，$\sqrt{2}=1.4$，$\sqrt{3}=1.7$，$\sqrt{5}=2.2$とする。

硫化銅や硫化亜鉛はともに水に溶けにくい塩である。これらの飽和水溶液中では，次式の電離平衡が成り立っている。

$CuS \rightleftarrows Cu^{2+} + S^{2-}$　……(1)

$ZnS \rightleftarrows Zn^{2+} + S^{2-}$　……(2)

(1),(2)の溶解度積はそれぞれ$K_{sp1}=6.5\times10^{-30}\,(mol/L)^2$, $K_{sp2}=2.0\times10^{-18}\,(mol/L)^2$とする。これらのイオンを含む水溶液に硫化水素を通すと，硫化物が沈殿することがある。
硫化水素は水に溶解すると次のような電離平衡が成立する。

$H_2S \rightleftarrows 2H^{+} + S^{2-}$　……(3)

(3)の電離定数は，$K_a=1.0\times10^{-22}\,(mol/L)^2$である。なお，硫化水素を十分に吹き込んだときの$H_2S$の濃度は，水素イオン濃度に無関係で常に0.10mol/Lとし，pHを変化させたときの水溶液の体積変化はないものとする。

問1　銅イオンと亜鉛イオンをそれぞれ0.01mol/L含む混合溶液をpH2に保ちながら硫化水素を十分に吹き込んだ。このときに生じる沈殿物の色として，最も適切なものはどれか。

㋐　赤色　　㋑　白色　　㋒　黒色　　㋓　青色

問2　問1において硫化水素を十分に吹き込んだ後の溶液中の銅イオンの濃度(mol/L)として，最も近い値はどれか。

㋐　2.0×10^{-10}　　㋑　6.5×10^{-10}　　㋒　2.0×10^{-11}　　㋓　6.5×10^{-11}

問3　亜鉛イオンを0.01mol/L含む水溶液に，硫化水素を十分に吹き込んだ。この水溶液のpHを変化させたとき，硫化亜鉛が沈殿しはじめる水素イオン濃度(mol/L)として，最も近い値はどれか。

㋐　2.2×10^{-8}　　㋑　5.0×10^{-8}　　㋒　2.2×10^{-4}　　㋓　5.0×10^{-4}

第24講

1　固体の溶解平衡

(3)　溶解度積（難溶性物質）

(ii)　難溶性の塩（沈殿）

沈殿しない

・NH_4^+，アルカリ金属イオン

・強酸由来の陰イオン

NO_3^-

SO_4^{2-}（アルカリ土類金属イオン，Pb^{2+}は沈殿）

Cl^-（Pb^{2+}，Ag^+，Hg_2^{2+}は沈殿）

沈殿する

・OH^-，O^{2-}（アルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオンは溶解）

・弱酸由来の多価の陰イオン

CO_3^{2-}，$C_2O_4^{2-}$，SO_3^{2-}（NH_4^+，アルカリ金属イオンは溶解）

S^{2-}（イオン化傾向Al以上は溶解）

※いずれも強酸性にすると溶解（S^{2-}→イオン化傾向Sn以下は不溶）

例　塩化銅（Ⅱ）水溶液に硫化水素を吸収させる

　　塩化アルミニウム水溶液にアンモニア水を加える

(iii)　錯イオン

配位子	金属イオン
NH_3	Cu^{2+}，Ag^+，Zn^{2+} （3～12族のM^+，M^{2+}）
CN^-	Ag^+，Fe^{2+}，Fe^{3+} （3～12族のM^{n+}）
OH^-	両性元素のイオン
$S_2O_3^{2-}$	Ag^+
SCN^-	Fe^{3+}

第24講　演習問題

5　次の記述を読み，下の問に答えよ。

塩化銀のような難溶性の塩を水に入れ，よくかき混ぜると，塩化銀がごくわずか水に溶けて飽和溶液になる。水に溶けた塩化銀は，ほとんど完全に電離していると見なされる。このとき，銀イオンと塩化物イオンは，それぞれ水分子に囲まれており，イオンと水分子との間に静電気的な引力が働いている。また，固体の$AgCl$と水溶液中の銀イオンAg^+および塩化物イオンCl^-の間には，次のような溶解平衡が成り立っている。

$$AgCl(固) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

このとき，水溶液中の銀イオンのモル濃度$[Ag^+]$と塩化物イオンのモル濃度$[Cl^-]$の積$[Ag^+][Cl^-]$は温度が変わらなければ，つねに一定に保たれている。これは次式のように表すことができ，K_{sp}を塩化銀の溶解度積という。

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$$

クロム酸銀も難溶性の塩であり，その飽和溶液中では，次の溶解平衡が成り立っている。

$$Ag_2CrO_4(固) \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

クロム酸銀の溶解度積K_{sp}は次式で表される。

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = K_{sp}$$

25℃における塩化銀とクロム酸銀の溶解度積の値はそれぞれ$1.0 \times 10^{-10}\,(mol/L)^2$と$1.1 \times 10^{-12}\,(mol/L)^3$である。

塩化銀とクロム酸銀の溶解度の違いを利用して，以下の手順で食塩水の濃度を決定することができる。

未知濃度の食塩水の一定量をホールピペットを用いてコニカルビーカーに正確に量りとり，指示薬としてクロム酸カリウムK_2CrO_4水溶液を適量加える。濃度既知の硝酸銀水溶液をビュレットから滴下すると，試料中の塩化物イオンと反応して，白色の塩化銀の沈殿が生成する。さらに硝酸銀水溶液を滴下していくと，塩化銀の沈殿が増加するとともに食塩水中の塩化物イオンの濃度が減少する。<u>食塩水に含まれていた塩化ナトリウムとちょうど等しい物質量の硝酸銀が滴下されたとき，銀イオン濃度がクロム酸銀の溶解度積に達し，クロム酸銀の赤褐色の沈殿が生成する</u>。このとき，試料中の塩化物イオンはほとんど塩化銀となっているので，終点とみなすことができる。

問１　下線部について，次の(ア)と(イ)に答えよ。

(ア)　終点における銀イオンの濃度(mol/L)はいくらか。有効数字２桁で答えよ。

(イ)　指示薬として適切なクロム酸イオンの濃度(mol/L)はいくらか。有効数字２桁で答えよ。

問２　未知濃度の食塩水10.0 mLを0.100 mol/Lの標準硝酸銀水溶液を用いて滴定すると，終点までに12.3 mLを要した。食塩水の濃度(mol/L)はいくらか。有効数字３桁で答えよ。

第24講　確認テスト

1　次の文を読み，以下の問いに答えなさい。

難溶性のハロゲン化銀（AgX：Xはハロゲン原子を表す）を水に入れ，よくかきまぜて飽和水溶液を調整すると，得られた飽和水溶液中の溶解度積（$K_{sp}=[Ag^+][X^-]$）は，温度が変わらなければ一定の値である。表は，ある温度における3種類のハロゲン化銀の溶解度積である。この温度に保って以下の問1～3に示す実験を行った。

表　ハロゲン化銀の溶解度積

ハロゲン化銀	K_{sp}（$(mol/L)^2$）
AgCl	1.8×10^{-10}
AgBr	5.2×10^{-13}
AgI	2.1×10^{-14}

問1　塩化銀の飽和水溶液に塩酸を加えていったところ，この飽和水溶液中の塩化物イオン$[Cl^-]$が0.10mol/Lになった。このときの飽和水溶液の銀イオン濃度(mol/L)として適切な値を㋐～㋓の中から一つ選び，記号で答えなさい。

㋐　1.8×10^{-10}　㋑　1.8×10^{-9}　㋒　1.8×10^{-8}　㋓　1.8×10^{-7}

問2　塩化カリウム1.0×10^{-2}molと臭化カリウム1.0×10^{-4}molを含む混合水溶液が100mLあり，この水溶液に硝酸銀水溶液を少しずつ加えた。このときの沈殿生成の状況として適切な記述を㋐～㋓の中から一つ選び，記号で答えなさい。

㋐　塩化銀が先に沈殿し始め，その後，塩化銀と臭化銀の沈殿がともに生成する。
㋑　臭化銀が先に沈殿し始め，その後，塩化銀と臭化銀の沈殿がともに生成する。
㋒　塩化銀の沈殿の生成が終了後，臭化銀が沈殿し始める
㋓　臭化銀の沈殿の生成が終了後，塩化銀が沈殿し始める

問3　ヨウ化カリウムと臭化カリウムを混合した水溶液が100mLあり，この水溶液中にはヨウ化カリウムが4.0×10^{-4}mol含まれている。この水溶液に硝酸銀水溶液を少しずつ加えたところ，ヨウ化銀と臭化銀がほぼ同時に沈殿し始めた。この水溶液100mL中に含まれる臭化カリウムの物質量(mol)として適切な値を㋐～㋓の中から一つ選び，記号で答えなさい。

㋐　5.0×10^{-4}　㋑　1.0×10^{-3}　㋒　5.0×10^{-3}　㋓　1.0×10^{-2}

第１講　演習問題

1

〔Ⅰ〕 1　11　　2　7　　3　30

〔Ⅱ〕 ア　^{14}C　　イ　放射性同位体　　ウ　1.72×10^{4}

2

〔Ⅰ〕 d

〔Ⅱ〕 (1)　1倍　　(2)　1倍　　(3)　2倍　　(4)　$\frac{1}{4}$倍

(5)　1倍　　(6)　$\frac{1}{2}$倍

第2講　演習問題

2

〔Ⅲ〕 ア $\dfrac{Z}{S}$　イ $\dfrac{XY}{100M}$　ウ $\dfrac{100MZ}{XYS}$

3

問1　7.14 mol/L

問2　A液；52.3 mL　水；48.8 mL

4

問1　$CaCO_3$

問2　二酸化炭素

問3　$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$

問4　2.5×10^{-2} mol

問5　0.22 g

問6　3.8 g

(ビーカー②)白色の物質(余った炭酸カルシウム)が沈殿している。

第3講　演習問題

1

問1　ア　熱　　イ　自由電子　　ウ　面心立方格子　　エ　8　　オ　2

問2　(1)　2.5×10^{22} 個(計算過程省略)

(2)　9.6×10^{-1} g/cm^3

第４講　演習問題

2

問１　①　体心立方　②　六方最密　③　8

問２　13個

問３　12個

問４　最短；$2r$　最長；$4r$

問５　5

問６　14面体

3

A　(イ)　B　(ロ)　C　(ニ)

第5講　演習問題

4

問1　$Mg^{2+}O^{2-}$

問2　イ　4　ウ　23　エ　6.4　オ　6.4　カ　0　キ　7.2(7.5)

問3　平面abdはCl^-のみが存在するため，平面がずれても同符号のイオンが近づくことはない。しかし，平面abcはNa^+とCl^-が存在し，平面がずれると他の平面の同符号のイオンと近づき反発するため。

5

問1　NaCl型；6　CsCl型；8

問2　a　0.414　b　0.732

問3　NaCl型；$\dfrac{\sqrt{3}M}{18N_A(r_X)^3}$　CsCl型；$\dfrac{M}{8N_A(r_X)^3}$

問4　NaBrはNaClに比べてイオン間距離が大きく，クーロン力が弱いため。

第６講　演習問題

6

問１　4.6×10^{-29} m^3

問２　$\dfrac{\sqrt{3}}{2}a$

問３　3.6×10^{-30}　（計算過程省略）

7

2.27 g/cm^3

第７講　演習問題

8

問１　ア　同素体　イ　3　ウ　移動　エ　もつ　オ　ファンデルワールス力

問２　⑴　面心立方格子　⑵　12　⑶　240　⑷　1.70 g/cm^3

第８講　演習問題

1

問１　84

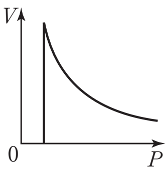
問２　88

第９講　演習問題

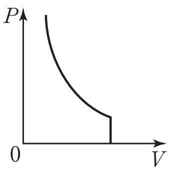
2

〔Ⅰ〕 ⑥

〔Ⅱ〕 (1)



(2)



3

問１　1.2

問２　e

問３　b，c，f

問４　0.90

第10講　演習問題

4

〔1〕 ア ⑥　　イ ③　　ウ ⑧

〔2〕 エ 3.4×10^5 Pa

5

2：1

第11講　演習問題

6

〔Ⅰ〕 A d　B b　C k　D a　E h　F d　G a

〔Ⅱ〕 (ア) $\dfrac{RT}{P}$　(イ) $\dfrac{PV}{RT}$　(ウ) 1.00　(エ) 0.973　(オ) 1.40×10^{-1}

第13講　演習問題

1

(1)　一部液体

(2)　5.8×10^4 Pa

(3)　(a)　4.9×10^{-3} mol

　　(b)　7.9×10^4 Pa

2

〔Ⅰ〕　1.1 L

〔Ⅱ〕　ア　⑤　　イ　⑦　　ウ　②

3

(1)　11 g

(2)　0.10 atm

(3)　11 L

(4)　2.0 g

第14講　演習問題

1

問１　－44 kJ/mol

問２　－57 kJ/mol

問３　52℃

第15講　演習問題

2

$Q = 771$

3

〔Ⅰ〕 問 i　-3.4×10^4 kJ/mol

問 ii　1.3×10^2 g

第16講　演習問題

3

〔Ⅱ〕 問１　$Q = Q_1 + 6Q_2$

問２　$2742 - Q_1 - 6Q_2$ (kJ/mol)

問３　$3895 - 2Q_1 - 8Q_2$ (kJ/mol)

問４　$Q_1 = 348$　　$Q_2 = 413$

問５　-126 kJ/mol

〔Ⅲ〕 問１　5.0 mol

問２　$C_2H_5O_2N$(固体)$+\frac{9}{4}O_2$(気体)

$\longrightarrow 2CO_2$(気体)$+\frac{5}{2}H_2O$(液体)$+\frac{1}{2}N_2$(気体)　$\Delta H = -966$ kJ

問３　-537 kJ/mol

問４　5分子

第17講　演習問題

4

問１　$(E_2 - E_1)$kJ/mol

問２　$(E_4 - E_1)$kJ/mol

問３　$(E_3 - E_2)$kJ/mol

5

⑴　横軸に$\frac{1}{T}$，縦軸に$\log_e k$をとったグラフを書き，グラフの傾き$-\frac{E_a}{R}$からE_aを求める。

⑵　1.8×10^5 J/mol

第18講　演習問題

6

(1) $-\dfrac{C_2-C_1}{t_2-t_1}$

(2) イ　4　　ウ　9　　エ　4　　オ　1　　カ　6　　キ　8

(3) 3

7

問１　6.85×10^{1} min

問２　④

第19講　演習問題

8

問１　$a+b-c=0$

問２　⑴　A　1.4　　B　1.4　　C　11　　（導出過程略）

　　　⑵　状態１　2.5×10^4　　状態２　2.8×10^4

第20講　演習問題

9

(1)　$4.5\times10^{-2}(\mathrm{L/mol})^2$

(2)　減少する

10

(1)　右

(2)　左

(3)　×

(4)　×

(5)　右

(6)　×

11

(i)　発熱

(ii)　低温だと反応速度が小さく，平衡に達するまでに時間がかかるので，500℃付近にして反応速度を大きくするため。

(iii)　(a)

(iv)　(b)

(v)　$50\,\mathrm{m}^3$

第21講　演習問題

12

問ⅰ　$\frac{k_1}{k_2}$

問ⅱ　問Ａ　25 mol　　問Ｂ　14倍

13

１　内容積　89 mL　　平衡定数　6.8×10^{-3} mol/L

２　温度を下げると，ルシャトリエの原理より平衡が発熱方向，すなわち右に移動する。これにより赤褐色の二酸化窒素が減少し，無色の四酸化二窒素が増加するため，試料の赤褐色が薄くなっていく。

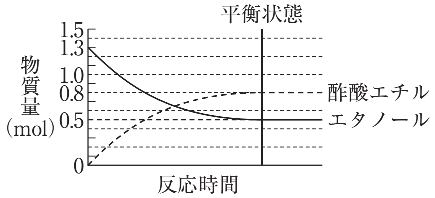
14

問１　0.32 mol

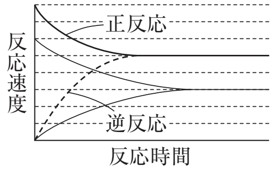
問２　4.0

問３　0.27 mol（計算式省略）

問４



問５



第22講　演習問題

1

(a)　12 g

(b)　4

(c)　17 g

2

(1)　再結晶(法)

(2)　KNO_3　12.5 g　　スクロース　0 g

(3)　74 g

(4)　(i)　27 g　　(ii)　0.58　　(iii)　15 g

第23講　演習問題

3

1　38　　2　75　　3　75　　4　40　　5　30

4

問1　ア　溶解度積　　イ　共通イオン効果　　ウ　黒

問2　1.4×10^{-5} mol/L

問3　2.0×10^{-9} mol/L

問4　$[Cu^{2+}]$　6.5×10^{-10} mol/L　　$[S^{2-}]$　1.0×10^{-20} mol/L

問5　$[S^{2-}]$　2.0×10^{-17} mol/L　　$[H^{+}]$　2.2×10^{-3} mol/L

問6　1.0×10^{-3} mol/L

第24講　演習問題

5

問１　(ア)　1.0×10^{-5} mol/L　(イ)　1.1×10^{-2} mol/L

問２　1.23×10^{-1} mol/L

第１講　確認テスト

1　A　㋒　B　㋒　C　㋑

【解説】

原子の原子量は^{12}Cの質量を12としたときの[A]相対質量で表したものである。また，元素の原子量は各[B]同位体の相対質量の平均値で表す。

カリウムの存在比は$^{39}K:{}^{40}K:{}^{41}K=93.26:0.01:6.73$であるため，平均値は存在率の高い39に近くなる。また，アルゴン(地球)の存在比は$^{36}Ar:{}^{38}Ar:{}^{40}Ar=0.34:0.06:99.60$であるため，平均値は40に近くなる。そして，アルゴン(太陽)の存在比は$^{36}Ar:{}^{38}Ar:{}^{40}Ar=84.17:15.81:0.02$であるため，平均値は36に近くなる。以上より，

[C] Ar(太陽)＜K＜Ar(地球) となる。

2　㋒

【解説】

^{197}Auの^{12}Cに対する相対質量が197であるため，^{197}Auの質量は^{12}Cの質量の$\dfrac{197}{12}$倍である。

よって$1.99\times10^{-23}\times\dfrac{197}{12}=\boxed{3.27\times10^{-22}\,(\mathrm{g})}$となる。

第2講　確認テスト

1　問1　㋓　　問2　㋐　　問3　㋑

【解説】

【1】より実験に用いた塩酸は $2.00 \times \frac{25.0}{1000} = 50 \times 10^{-3}$ mol である。この塩酸と完全反応する炭酸カルシウムは 25×10^{-3} mol（$25 \times 10^{-3} \times 100 = 2.5$ g）となる。
【2】より実験にもちいた炭酸カルシウムは $1.00/100 = 10 \times 10^{-3}$ mol であるため，すべて反応し，塩酸が余る。

	$CaCO_3$	+ $2HCl$	⟶ H_2O	+ CO_2	+ $CaCl_2$	（$\times 10^{-3}$ mol）
反応前	10	50	0	0	0	
反応量	−10	−20	＋10	＋10	＋10	
反応後	0	30	10	10	10	

よって発生する二酸化炭素は[問1] 1.0×10^{-2} mol となる。
【3】よりビーカー②の炭酸カルシウムは[問2] すべて反応 する。また，ビーカー③の炭酸カルシウムは 0.5 g（[問3] 5.0×10^{-3} mol）残る。

第３講　確認テスト

1　問１　㋑　　問２　㋒

【解説】

問１　体心立方格子の粒子数は２であるため，

$$\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}=\frac{(4.3\times10^{-8})^3}{\dfrac{2}{6.0\times10^{23}}}=23.85\cdots\Rightarrow\boxed{23.9}\ (\text{cm}^3/\text{mol})$$

問２　$$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}=\frac{\dfrac{23}{6.0\times10^{23}}\times2}{(4.3\times10^{-8})^3}=0.964\cdots\Rightarrow\boxed{0.96}\ (\text{g/cm}^3)$$

第４講　確認テスト

1　問１　㋑　　問２　㋑

【解説】

問１　A：アルミニウム（面心立方格子），B：ナトリウム（体心立方格子）として，

(a)　Aの粒子数は４，Bの粒子数は２であるため，間違い。

(b)　Aの配位数は12，Bの配位数は８であるため，間違い。

(c)　Aは最密構造であるため，充填率はAが大きい。正しい。

(d)　単位格子の一辺の長さをa（nm）とすると，

A：$4r=\sqrt{2}a$ なので，$r=\dfrac{\sqrt{2}}{4}a=\dfrac{\sqrt{2}}{4}\times 0.405=0.14\,\mathrm{nm}$

B：$4r=\sqrt{3}a$ なので，$r=\dfrac{\sqrt{3}}{4}a=\dfrac{\sqrt{3}}{4}\times 0.428=0.18\,\mathrm{nm}$

となるため，正しい。

問２　$d=\dfrac{\dfrac{27}{6.0\times 10^{23}}\times 4}{(0.405\times 10^{-7})^3}=\boxed{2.72}\,(\mathrm{g/cm^3})$

第５講　確認テスト

(1)　①　㋑　　②　㋑

【解説】

(a)は塩化セシウム型であるため，限界半径比は$\frac{r_+}{r_-}=\boxed{\sqrt{3}-1}$

(b)は塩化ナトリウム型であるため，限界半径比は$\frac{r_+}{r_-}=\boxed{\sqrt{2}-1}$

(2)　㋐

【解説】

陽イオンと陰イオンの両方を含む面がずれると，同符号のイオンが近づくため，結晶が割れやすくなる。

(3)　㋒

【解説】

陰イオンと陽イオン，陰イオン同士が接しているものとするとあるため，

限界半径比$\frac{r_+}{r_-}=\sqrt{2}-1$の状態であり，$r_+=(\sqrt{2}-1)r_-$となる。

よって単位格子の一辺の長さは$2(r_++r_-)=2\sqrt{2}r_-$となる。これより，密度は

$$d=\frac{\frac{M}{N_A}\times 4}{(2\sqrt{2}r_-)^3}=\boxed{\frac{\sqrt{2}M}{8(r_-)^3N_A}}\ (\mathrm{g/cm^3})$$

第６講　確認テスト

(1)　㋓　　(2)　㋓

【解説】

(1)　$d = \dfrac{\dfrac{12}{6.0 \times 10^{23}} \times 8}{(0.40 \times 10^{-7})^3} = \boxed{2.5}\,(\mathrm{g/cm^3})$

(2)　$\dfrac{\sqrt{3} \times 0.40}{4} = \boxed{0.173}$

第7講　確認テスト

1　A　㊏　B　㊏　C　㊐

【解説】

二酸化炭素は非金属元素のみからなり，分子になるため，分子間にファンデルワールス力がはたらき，分子結晶をつくっている。
面心立方格子であるため，単位格子中の分子数は4であることから，密度は

$$\frac{\dfrac{44}{6.0\times10^{23}}\times4}{(0.57\times10^{-7})^3}=\boxed{1.57}\,(\mathrm{g/cm^3})$$

2　㋑

【解説】

C_{60}が最密構造であるので，密度を面心立方格子で考える(六方最密構造で考えても同じである。実際は面心立方格子である)。中心間距離は立方体を構成している正方形の対角線の半分であるため，一辺の長さをa(nm)とすると

$$a\times\frac{\sqrt{2}}{2}=1$$

$$a=\sqrt{2}$$

面心立方格子の粒子数は4であるため，密度は

$$\frac{\dfrac{12\times60}{6.0\times10^{23}}\times4}{(\sqrt{2}\times10^{-7})^3}=\boxed{1.69}\,(\mathrm{g/cm^3})$$

第８講　確認テスト

1

問１　㋑

【解説】

標準状態(0℃，1.01×10^5Pa)の密度に22.4をかけると分子量になることから，

$$1.34 \times 22.4 = 30.016$$

分子量が30のエタンが適している。

問２　㋓

【解説】

$$d = \frac{PM}{RT}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^5 \times 16}{8.3 \times 10^3 \times 300}$$

$$= \boxed{0.642}\,(\mathrm{g/cm^3})$$

問３　㋓

【解説】

$$M = \frac{wRT}{PV}$$

$$= \frac{0.31 \times 8.3 \times 10^3 \times 300}{1.2 \times 10^5 \times 100 \times 10^{-3}}$$

$$= \boxed{64.3}$$

問４　(1)　㋑　　(2)　㋒　　(3)　㋐

【解説】

(1)　横軸がセルシウス温度であることから，

$V = \dfrac{nR}{P}(t + 273)$となるため，㋑が適切である。

(2)　PV＝一定であるため，反比例のグラフの㋒が適切。

(3)　$PV = nRT$となるため，PVとTは比例関係である。原点を通る㋐が適切。

第9講　確認テスト

1　(1)　㋑　(2)　㋑　(3)　㋐　(4)　㋓

【解説】

酸素 4.4×10^{-2} mol に相当する圧力が，$3.2P - P = 2.2P$ である。

メタンの分圧を x(Pa) とすると，

	CH_4	＋	$2O_2$	$\longrightarrow$	CO_2	＋	$2H_2O$	(N_2)	計
反応前	x		$2.2P$		0		0	$P - x$	$3.2P$
変化量	$-x$		$-2x$		$+x$		$+2x$	0	
反応後	0		$2.2P - 2x$		x		~~$2x$~~ 液体	$P - x$	$3.2P - 2x$

これより，$3.2P - 2x = 1.6P$ となり，$x = 0.8P$

以上より，窒素の分圧は，$P - 0.8P = \boxed{0.2P}$ (Pa)

酸素の分圧は，$2.2P - 2 \times 0.8P = \boxed{0.6P}$ (Pa)

反応前のメタン，反応後の二酸化炭素は，$\boxed{0.8P}$ (Pa)

メタンと窒素の物質量比は分圧比と一致するため，

$0.8P : (P - 0.8P) = \boxed{4 : 1}$ となる。

第10講　確認テスト

1　問1　㋓　　問2　㋒　　問3　㋓　　問4　㋓

【解説】

問1　実験1の酸素について，ボイルの法則より，

$4.0 \times 2.0 = P \times 5.0$

$P = \boxed{1.6}\,(\mathrm{atm})$

同様にメタンは，

$1.0 \times 3.0 = P \times 5.0$

$P = 0.6\,(\mathrm{atm})$

問2　上で求めた分圧はmolの比でもあるため，平均分子量は，

$$32 \times \frac{1.6}{2.2} + 16 \times \frac{0.6}{2.2} = \boxed{27.6}$$

問3

	CH_4	＋	$2O_2$	⟶	CO_2	＋	$2H_2O$	(atm)
反応前	0.6		1.6		0		0	
変化量	−0.6		−1.2		＋0.6		＋1.2	
反応後	0		0.4		0.6		1.2	

酸素は0.4(atm)であるため，

$$\frac{0.4 \times 5.0}{8.2 \times 10^{-2} \times 273} = \boxed{8.9 \times 10^{-2}}\,(\mathrm{mol})$$

問4　水の蒸気圧を無視することから，全圧は，

$0.4 + 0.6 = \boxed{1.0}\,(\mathrm{atm})$

第11講　確認テスト

1　㋓

2　㋐

【解説】

1　与えられたグラフより，500Kでは$\dfrac{PV}{nRT}$が1より大きいため，分子間力(ファンデルワールス力)の影響より，分子の体積(大きさ)の影響の方が大きいことがわかる。それは熱運動エネルギーが大きく，分子間力を無視できる状態であることを表している。

2　200Kと300Kにおいて，低圧では圧力を加えるほど$\dfrac{PV}{nRT}$が小さくなる。それは，分子間力の影響が大きいためである。200Kのグラフでは100atmあたりで，そのピークを迎えていることがわかる。

また，高圧では圧力を加えるほど$\dfrac{PV}{nRT}$が大きくなっている。これは，分子の体積の影響が大きいためである。

いずれにしても300Kのほうがそれらの影響は少なく，理想気体に近いことがわかる。

第12講　確認テスト

1　問1　㋒　　問2　㋑　　問3　㋒　　問4　㋒　　問5　㋓

【解説】

問3　現象1では鉄球の重さによる圧力で，氷が融解したと考えられる。

問4　現象2は，高山では気圧が低く，沸点が低くなったためである。

問5　現象3は氷水に冷やされてまわりの空気中の水蒸気が凝縮したためである。

第13講　確認テスト

1　１　㋑　　２　㋐　　３　㋒

【解説】

１　液体Ａについて

$$M=\frac{wRT}{PV}$$

$$=\frac{1.42\times0.082\times360}{1\times0.7}$$

$$=59.8$$

これより，分子量が60の 2-プロパノール が適切。

２　気体Ｂの分圧は $1.02-0.04=0.98$(atm)なので

$$n=\frac{PV}{RT}$$

$$=\frac{0.98\times354\times10^{-3}}{0.082\times300}$$

$$=\boxed{1.41\times10^{-2}}\text{(mol)}$$

３　温度が不変なので，ボイルの法則から，体積が半分になると，圧力は２倍になる。水の飽和蒸気圧は変わらないため，全圧は，

$$0.98\times2+0.04=\boxed{2.00}\text{(atm)}$$

第14講　確認テスト

1　問1　ウ　　問2　ウ　　問3　ア

【解説】

問1　水酸化ナトリウム1molが水に溶解するときの発熱量をx(kJ)とすると，

$$x\times\frac{2}{40}\times10^3=50\times4.2\times(28.6-18)$$

より，$x=44.52$ kJ

よって，水酸化ナトリウムの溶解エンタルピーは $\boxed{-44.52}$ kJ/mol

※演習問題1 問1は，水の密度が与えられているため，溶液全体の質量は104gになるのに対し，ここでは，溶液の密度が与えられている，かつ体積変化がないと表記されているため，溶液の質量は50gとなる。

問2　塩酸と水酸化ナトリウム水溶液が中和して，水1molが生成するときの発熱量をy(kJ)とすると，

$$y\times\left(1.0\times\frac{50}{1000}\right)\times10^3=50\times4.2\times(30.2-18)+50\times4.2\times(30.2-28.6)$$

$$=50\times4.2\times(12.2+1.6)$$

より，$y=57.96$ kJ

よって，塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和エンタルピーは $\boxed{-57.96}$ kJ/mol

問3　塩酸に水酸化ナトリウム(固体)を加えると，溶解にともなう熱と中和にともなう熱が発生する。今回用いたHClとNaOHはともに0.05molであるため，温度変化をΔt(℃)とすると，

$$(44.52+57.96)\times0.05\times10^3=150\times4.2\times\Delta t$$

より，$\Delta t\fallingdotseq8.13$℃

よって，$18+8.13=\boxed{26.13}$℃

第15講　確認テスト

1　㋒

【解説】

エタノールの分子内脱水反応の反応エンタルピーをQ(kJ/mol)とすると，

$Q = -1368 - (-1411)$

$= \boxed{43}$ kJ/mol

2　㋑

【解説】

プロパン0.5molを燃焼させたときの熱量がa(kJ)であったことから，プロパンの燃焼エンタルピーは$-2a$(kJ/mol)となる。

プロパンの生成エンタルピーをQ(kJ/mol)とすると，

$-2a = (3c + 4b) - Q$

$Q = \boxed{2a + 4b + 3c}$ (kJ/mol)

第16講　確認テスト

[1]　(1)　㋒　　(2)　㋓

【解説】

(1)　N≡N結合の結合エネルギー1mol分と，H−H結合の結合エネルギー3mol分の合計であるため，

$945\times1+436\times3=\boxed{2253}$(kJ)

(2)　アンモニアの生成エンタルピーをQ(kJ/mol)とすると，

$$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2\longrightarrow NH_3\quad \Delta H=Q\text{kJ}$$

より，$Q=\frac{1}{2}\times945+\frac{3}{2}\times436-391\times3$

$Q=-46.5$(kJ/mol)

今回は窒素を224g(8mol)と水素48g(24mol)を反応させているので，アンモニアが16mol生成する。このとき発生する熱量は

$46.5\times16=\boxed{744}$kJ

第17講　確認テスト

1　問１　㋑　　問２　㋐

【解説】

問１　活性化エネルギーEが小さいほど，温度Tが大きいほど$-\dfrac{E}{RT}$が大きくなる。すなわち速度定数kが大きくなる。

問２　(1)式の両辺対数をとると，$\log_e k = -\dfrac{E}{RT} + \log_e A$

$T = x$のとき　$\log_e k_1 = -\dfrac{E}{R} \cdot \dfrac{1}{x} + \log_e A$　……①

$T = 2x$のとき　$\log_e k_2 = -\dfrac{E}{R} \cdot \dfrac{1}{2x} + \log_e A$　……②

②式－①式より，$\log_e k_2 - \log_e k_1 = -\dfrac{E}{R}\left(\dfrac{1}{2x} - \dfrac{1}{x}\right)$

よって，$\log_e \dfrac{k_2}{k_1} = \dfrac{E}{2Rx}$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E}{2Rx}}$$

第18講　確認テスト

1　問１　㋓　　問２　㋑　　問３　㋐　　問４　㋑

【解説】

問１

㋐　触媒は活性化エネルギーを変化させるが，反応熱は変化させない。

㋑　触媒は反応前後で変化しない。

㋒　活性化エネルギーの低い反応経路で進行する。

問２　グラフより，過酸化水素の濃度は２分で0.55(mol/L)，５分で0.35(mol/L)である。よって，平均分解速度は

$$\frac{(0.55-0.35)}{3}=\boxed{0.0666}\,(\mathrm{mol/L・分})$$

問３　反応した過酸化水素は $(0.55-0.35)\times\frac{300}{1000}=0.060\,(\mathrm{mol})$

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

より，発生する酸素は反応した過酸化水素の $\frac{1}{2}$ であるため，

$$0.060\times\frac{1}{2}=\boxed{0.030}\,\mathrm{mol}$$

問４　２分から５分の平均濃度は

$$\frac{(0.55+0.35)}{2}=0.45\,(\mathrm{mol/L})$$

よって速度定数は

$$k=\frac{0.0666}{0.45}\fallingdotseq\boxed{0.15}\,(分^{-1})$$

第19講　確認テスト

1　問1　㊓　　問2　㋒

【解説】

問1　反応した水素とヨウ素をx(mol/L)とすると

	H_2	+	I_2	⟶	2HI	(mol/L)
反応前	0.45		0.45		0	
変化量	$-x$		$-x$		$+2x$	
反応後	$(0.45-x)$		$(0.45-x)$		$2x$	

よって，平衡定数は

$$K=\frac{(2x)^2}{(0.45-x)(0.45-x)}$$

$$=49$$

$$x=0.35,\ 0.63$$

ただし，$0<x<0.45$なので，$x=0.35$(mol/L)

よって，HIの濃度は，$0.35\times2=0.7$(mol/L)

これより，HI(分子量128)の密度は，$0.7\times128=\boxed{89.6}$(g/L)

問2　問1より，状態AではHIが0.7(mol/L)あり，H_2とI_2をそれぞれ0.55(mol/L)にしている。反応開始点はどこを選んでも平衡点は同じであるため，

H_2とI_2をそれぞれ0(mol/L)，HIを1.8(mol/L)から開始し，HIが$2y$(mol/L)反応したとすると，

	H_2	+	I_2	⟶	2HI	(mol/L)
反応前	0.55		0.55		0.7	
設定した開始点	0		0		1.8	
変化量	$+y$		$+y$		$-2y$	
反応後	y		y		$1.8-2y$	

よって，平衡定数は

$$K=\frac{(1.8-2y)^2}{y^2}=49$$

となり，$y=-0.36,\ 0.2$(mol/L)

ただし，$0<y<0.9$なので，$y=0.2$(mol/L)

以上よりHIは，$1.8-2\times0.2=\boxed{1.4}$(mol/L)

第20講　確認テスト

1　(1)　㋒　　(2)　㋑

【解説】

(1)　温度を上げると，色が濃くなったことから，二酸化窒素が増加したことがわかる。すなわち平衡が右に移動している。

ルシャトリエの原理より，温度を上げると，吸熱方向に平衡が移動するため，右向きが吸熱反応であることがわかる。

また，ルシャトリエの原理より，圧力を上げるとmol減少方向，すなわち平衡が左へ移動するため，二酸化窒素は減少する。

(2)　体積一定でアルゴンを加えても，四酸化二窒素と二酸化窒素の条件は何も変わらないため，平衡は移動しない。よって四酸化二窒素の解離する割合は変わらない。

圧力を一定に保ってアルゴンを加えると，四酸化二窒素と二酸化窒素の圧力が減少するため，平衡はmol増加方向すなわち右へ移動する。よって四酸化二窒素が解離する割合は大きくなる。

第21講　確認テスト

1 〔1〕 ㋐　〔2〕 ㋒　〔3〕 ㋑　〔4〕 ㋑　〔5〕 ㋑
〔6〕 (i) ㋐　(ii) ㋑　(iii) ㋒　(iv) ㋑　〔7〕 ㋑

【解説】

〔1〕

	A	+	2B	⇄	C		
反応前	1.0		2.0		0		
変化量	$-x$		$-2x$		$+x$		
反応後	$1.0-x$		$2.0-2x$		x	合計	$3.0-2x$(mol)

気体Cの割合が50%であったことから，

$$\frac{x}{3.0-2x}=\frac{50}{100}$$

$$x=0.75\,\mathrm{mol}$$

よって，気体Aは$1.0-0.75=\boxed{0.25}$mol

〔2〕 $90\times0.75=\boxed{67.5}$kJ

〔3〕 状態方程式より，

$$V=\frac{(3.0-2\times0.75)\times8.3\times10^{-3}\times773}{60}$$

$$\fallingdotseq\boxed{0.16}\,\mathrm{L}$$

〔4〕 物質量の比と圧力の比が等しいことから，

気体Cの分圧は，$60\times\dfrac{0.75}{3-2\times0.75}=\boxed{30}$MPa

ちなみに気体Aの分圧は，$60\times\dfrac{1.0-0.75}{3-2\times0.75}=10$MPa

気体Bの分圧は，$60\times\dfrac{2-2\times0.75}{3-2\times0.75}=20$MPa

〔5〕
$$K_p=\frac{P_C}{P_A\cdot(P_B)^2}$$

$$=\frac{30}{10\cdot20^2}$$

$$=\boxed{0.0075\,\mathrm{MPa}^{-2}}$$

〔6〕 (i) mol減少方向へ移動する
(ii) 吸熱方向へ移動する
(iii) 移動しない
(iv) mol増加方向へ移動する

〔7〕 ㋐，㋓：正反応も逆反応も速度が大きくなる

㋒：平衡は移動しない

第22講　確認テスト

1　(1)　㋐　　(2)　㋒　　(3)　㋒

【解説】

(1)　$\dfrac{29}{129}\times 100 = \boxed{22.4}\,\%$

(2)　硫酸銅五水和物をx(g)とすると

$$\frac{\frac{160}{250}\cdot x}{100+x} = \frac{40}{140}$$

$$x = \boxed{80.6}\,\text{g}$$

(3)　析出する硫酸銅五水和物をy(g)とすると

$$\frac{\left(100\times\frac{40}{140}\right)-\frac{160}{250}\cdot y}{100-y} = \frac{20}{120}$$

$$y = \boxed{25.15}\,\text{g}$$

第23講　確認テスト

1　(1)　ウ　(2)　エ　(3)　ウ

【解説】

(1)　pH＝2のときの$[S^{2-}]$は

$$[S^{2-}]=\frac{K_a\cdot[H_2S]}{[H^+]^2}$$

$$=\frac{1.0\times10^{-22}\times0.10}{(1.0\times10^{-2})^2}$$

$$=1.0\times10^{-19}\,\text{mol/L}$$

よって金属イオン(Cu^{2+}，Zn^{2+})と硫化物イオンの積は

$$0.01\times1.0\times10^{-19}=1.0\times10^{-21}\,(\text{mol/L})^2$$

これはK_{sp1}を超えているのでCuSは沈殿するが，K_{sp2}は超えていないので，ZnSは沈殿しない。よって沈殿の色はCuSの黒

(2)　CuSは溶解平衡なので，

$$[Cu^{2+}]=\frac{K_{sp1}}{[S^{2-}]}$$

$$=\frac{6.5\times10^{-30}}{1.0\times10^{-19}}$$

$$=\boxed{6.5\times10^{-11}}\,\text{mol/L}$$

(3)　ZnSが溶解平衡になる瞬間なので

$$[S^{2-}]=\frac{K_{sp2}}{[Zn^{2+}]}$$

$$=\frac{2\times10^{-18}}{1.0\times10^{-2}}$$

$$=2.0\times10^{-16}$$

$$[H^+]^2=\frac{K_a\cdot[H_2S]}{[S^{2-}]}$$

$$=\frac{1.0\times10^{-22}\times0.10}{2.0\times10^{-16}}$$

$$=5.0\times10^{-8}\,(\text{mol/L})$$

よって，$[H^+]=\sqrt{5}\times10^{-4}$

$$=\boxed{2.2\times10^{-4}}\,\text{mol/L}$$

第24講　確認テスト

1　問1　㋑　問2　㋑　問3　㋓

【解説】

問1　$[Ag^+]=K_{sp}/[Cl^-]$
$=1.8\times10^{-10}/0.10$
$=\boxed{1.8\times10^{-9}\text{(mol/L)}}$

問2　AgClの沈殿を生じるときのAg^+の濃度は
$[Ag^+]=K_{sp}/[Cl^-]$
$=1.8\times10^{-10}/(1.0\times10^{-2}/0.1)$
$=1.8\times10^{-9}\text{(mol/L)}$

AgBrの沈殿を生じるときのAg^+の濃度は
$[Ag^+]=K_{sp}/[Br^-]$
$=5.2\times10^{-13}/(1.0\times10^{-4}/0.1)$
$=5.2\times10^{-10}\text{(mol/L)}$

よって［AgBrが先に沈殿する］。

AgClの沈殿が生じ始めるとき溶液中に残っている臭化物イオンは
$[Br^-]=K_{sp}/[Ag^+]$
$=5.2\times10^{-13}/1.8\times10^{-9}$
$=2.8\times10^{-4}\text{(mol/L)}$

よって最初に存在していたもののうち28%が残っていることがわかる。よって途中から両方が析出する。

問3　同時に沈殿が生じたため，$[Ag^+]=K_{sp}/[I^-]=K_{sp}/[Br^-]$となる。
これより臭化カリウムをx molとすると，
$2.1\times10^{-14}/(4.0\times10^{-4}/0.1)=5.2\times10^{-13}/(x/0.1)$
$x=\boxed{9.90\times10^{-3}}\text{(mol)}$

はじめに

みなさん，こんにちは！
この講座は，トップ＆ハイレベル化学の中でも「理論化学」という計算中心の講座です。

入試問題に出てくる計算は，パッと見，なんとも複雑で難度が高いと感じられるかもしれません。ただ，実際にはいずれもいくつかのパターンの組み合わせにしかすぎません。パズルと同じで，解き方の方向性さえ間違えず，ていねいに手順通り解いていけばいいだけです。

まずは問題を解いてみてください。最初は１問１問を解くのに時間がかかるかもしれません。まったくわからない，歯が立たないという問題もあるかもしれません。でも大丈夫。最初は誰だってそうです。ただ，あきらめるのではなく，どこがわからないか，どこでつまずいたかだけはしっかりと押さえておきましょう。それさえできていれば講義を観たときにスムーズに理解できると思います。

わたしは，あなたのプライベート講師です。
「先生はこの問題でこんなことを言っていたな……」と思い出せるくらい繰り返し講義を観てください。わたしの言葉が頭にしみ込むくらい繰り返し，繰り返し観てください。その際，単純に暗記するのではなく，「なぜ，この公式が成立するのか？」ということをしっかり考えることも大切です。すると気がついたときには，あなたにとって化学は身近な存在になっています。

ポイントさえ押さえれば，化学は高得点を狙える科目です。ぜひとも化学を克服し，得意科目にしてしまいましょう。

受験はあなたの夢を叶える第一歩。人生におけるターニングポイント。めったにないチャンスです。受験という試練をプラスに転じられるかどうかは，あなた次第です。人生においても何度も経験することのできない受験生活を通して，ひとまわりもふたまわりも成長してください。

まずは，この授業を通して「化学っておもしろい」「化学が好きになった」と思ってもらえれば幸いです。
ともに頑張りましょう！夢の実現のために。

坂田　薫

高３　トップ＆ハイレベル化学　～理論編～

目次

第７章　　溶液　２

第25講　気体の溶解度①
第26講　気体の溶解度②
第27講　希薄溶液の性質①
第28講　希薄溶液の性質②
第29講　希薄溶液の性質③

第８章　　酸と塩基

第30講　酸と塩基①
第31講　酸と塩基②
第32講　酸と塩基③
第33講　酸と塩基④
第34講　酸と塩基⑤
第35講　酸と塩基⑥
第36講　酸と塩基⑦
第37講　酸と塩基⑧

第38講　平衡応用問題

第９章　　酸化還元

第39講　酸化還元①
第40講　酸化還元②
第41講　酸化還元③

第10章　　電気化学

第42講　イオン化傾向
第43講　電池①
第44講　電池②
第45講　電池③・電気分解①
第46講　電気分解②
第47講　電気分解③
第48講　電気分解④

第7章　　溶液　2

第25講

1　気体の溶解平衡

炭酸水の入ったびんの蓋をあけると，炭酸水から二酸化炭素が出ていく。また，炭酸水を常温で放置しても炭酸水から二酸化炭素が出ていく。このような現象はどうして起こるのか。気体の溶解平衡について考えていく。

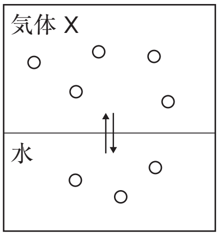
(1)　気体の溶解平衡

(i)　温度との関係

気体の溶解度は，温度を上げると小さくなる。

温度を上げると気体の熱運動が激しくなり，気体が水中から気相へ出ていくためである。

これを平衡で考えるなら，気体の溶解平衡は発熱反応であり，温度を上げると平衡が左に移動し，溶解量が減少するためである。



X(気)⇄X(水)＋Q kJ

(ii)　表し方

大気圧(1.013×10^5 Pa)のもとで一定量の水に溶解する量で表す。体積で表すときには，標準状態(0℃，1.013×10^5Pa)に換算したもので表すのが一般的である。

(2)　ヘンリーの法則

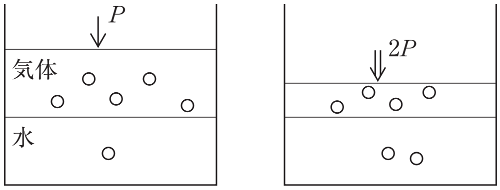
(1)の(i)で述べた，気体の溶解平衡の平衡定数を表すと

$$K=\frac{[\mathrm{X}(水)]}{[\mathrm{X}(気)]}=\frac{[\mathrm{X}(水)]}{\dfrac{P_x}{RT}}$$

これより，

$$[\mathrm{X}(水)]=\underbrace{\frac{K}{RT}}_{定数}\cdot P_x$$

となり，これより，気体の溶解量は圧力(混合気体の場合には分圧)に比例することがわかる。これがヘンリーの法則である。



（圧力を２倍にすると
水に溶解する気体のmolも２倍）

⑶　気体の溶解平衡の計算

⑵のヘンリーの法則で確認した通り，気体の溶解量は気体の圧力（分圧）に比例する。また，水の量が増加すれば，そのぶん気体の溶解量は増加するため，水の体積にも比例する。

気体の溶解量＝溶解度×圧力倍×水の体積倍

例　N_2は0℃，1×10^5 Paのもとで水1Lに1×10^{-3} mol溶解する。0℃，3×10^5 PaのもとでN_2は水2Lに何mol溶解するか。

解：6×10^{-3} mol

注：気体の溶解量を体積で問われている場合，条件をしっかり確認しなくてはならない。気体の体積は温度と圧力の条件により，大きく変化するためである。

（i）　圧力

例　N_2は0℃，1×10^5 Paのもとで水1mLに0.022mL溶解する。0℃，3×10^5 Paのもとで水1Lに溶解するN_2は標準状態（0℃，1×10^5 Pa）に換算すると何mLか。また，この条件のもとでは何mLか。

解：標準状態（0℃，1×10^5 Pa）下66mL　この条件下22mL

（ii）　温度

例　20℃，1×10^5 Paのもとで水1mLに溶解するN_2は標準状態（0℃，1×10^5 Pa）に換算すると0.015mLである。20℃，3×10^5 Paのもとで水1Lに溶解するN_2は標準状態（0℃，1×10^5 Pa）に換算すると何mLか。また，この条件のもとでは何mLか。

解：標準状態（0℃，1×10^5 Pa）下45mL　この条件下16mL

第25講　演習問題

1　次の文を読み，問1～問3に答えよ。ただし，気体は理想気体としてふるまうものとする。また，必要があれば次の数値を用いること。原子量H＝1.00，C＝12.0，N＝14.0，O＝16.0，気体定数$R = 8.31 \times 10^3$ Pa・L/(mol・K)

一般に，溶媒への気体の溶解度は温度が低くなると［(a)］くなる。温度が低いときは気体分子の熱運動がおだやかであるため，溶媒分子と気体分子の間にはたらく［(b)］のために，多くの気体分子が溶媒中に存在する。一方，温度が高くなると，気体分子の熱運動が激しくなり，［(b)］を振り切って，溶媒から飛び出していく気体分子が多くなる。

一定温度における溶媒への気体の溶解度については，ヘンリーの法則が成り立つ。ヘンリーの法則は，溶解度が［(c)］く，溶媒と［(d)］しない気体に対して，圧力のあまり高くない範囲で成り立つ。

問1　文中の［(a)］～［(d)］にあてはまる最も適当な語句を記せ。

問2　空気はO_2とN_2が20：80の体積比で混合した気体とみなせる。20℃で，1.00Lの水に1.01×10^5 Paの空気が接しているとき，この水の中に溶けているO_2は何mgか。有効数字2桁で求め，数値を記せ。ただし，20℃での1.00Lの水へのO_2の溶解度は，O_2の分圧が1.01×10^5 Paのとき，1.40×10^{-3} molである。

問3　水への気体の溶解度測定に関して，30℃，1.01×10^5 Paにおいて以下の実験を行った。

［操作1］　内容積が100.00mLの注射器に50.00mLの気体のCH_4をとり，注射器の先端を閉じた。

［操作2］　［操作1］の注射器の先端を再び開き，空気が入らないように50.00mLの水をとり，注射器の先端を閉じた。

［操作3］　［操作2］の注射器を充分振り，CH_4を溶解させた。

この実験について以下の問いに答えよ。

溶け残ったCH_4の体積は48.40mLであった。30℃での1.00Lの水へのCH_4の溶解度は，CH_4の分圧が1.01×10^5 Paのとき，何molか。有効数字2桁で求め，数値を記せ。

2　次の文章を読み，下の問い（問１～３）に答えよ。

表　分圧1.0×10^5Paにおける二酸化炭素と窒素の水1.00Lへの溶解量

	二酸化炭素	窒素
0℃	7.7×10^{-2}mol	1.0×10^{-3}mol
20℃	3.9×10^{-2}mol	6.8×10^{-4}mol

右の表は，分圧1.0×10^5Pa，温度0℃および20℃において，水1.00Lに溶解する二酸化炭素と窒素の物質量を表している。

温度，圧力，体積を変えられる容器を用意し，次の操作(1)～(3)を順に続けて行った。以下では，ヘンリーの法則が成り立つとし，水の体積変化および蒸気圧は無視できるとする。また，気体定数は8.3×10^3Pa·L/(mol·K)とする。

操作(1)　この容器に水1.00Lを入れ，圧力2.0×10^5Paの二酸化炭素と20℃において平衡状態にした後，密閉した。このとき，容器中の気体の二酸化炭素の体積は0.20Lであった。

操作(2)　次に，密閉状態を保ち，体積一定のまま，全体の温度を0℃に冷却し，平衡状態にした。

操作(3)　さらに，容器の体積を変えずに，温度を0℃に保ちながら，二酸化炭素を逃がさないように容器に気体の窒素を注入し，全圧2.0×10^5Paにおいて平衡状態にした。

問１　操作(1)の後，水に溶けている二酸化炭素の質量を有効数字２桁で求めよ。

問２　操作(2)を行った後の，気体の圧力および水に溶けている二酸化炭素の質量を有効数字２桁で求めよ。ただし，水は液体の状態を保っていたとする。

問３　操作(3)の後，水に溶けている二酸化炭素の質量を有効数字２桁で，水に溶けている窒素の質量を有効数字１桁で求めよ。

第25講　確認テスト

1　下記のヘンリーの法則に関する記述について，問いに答えよ。

水に対する気体の溶解度は，一般に温度が高いほど[①]なる。これは，温度が高くなると，気体分子の[②]が激しくなるためである。温度が一定ならば，気体の水への溶解度は，その気体の[③]に比例する。これをヘンリーの法則という。

問１　上の文章を完成させるのに，[①]～[③]に入れるべき語句の正しい組み合わせはどれか。

	[①]	[②]	[③]		[①]	[②]	[③]
㋐	小さく	熱運動	体積	㋑	小さく	熱運動	圧力
㋒	大きく	熱運動	体積	㋓	大きく	熱運動	圧力

問２　次に示す気体(a)～(d)のうち，水に溶解するときヘンリーの法則が適用できるもののみをすべて含む組み合わせはどれか。

(a)　H_2　(b)　N_2　(c)　NH_3　(d)　CH_4

㋐　(a)，(b)，(c)　㋑　(a)，(b)，(d)　㋒　(a)，(c)，(d)　㋓　(b)，(c)，(d)

問３　ヘンリーの法則が成立する理想気体が，ある温度と圧力のもとで，一定量の水と接している。いま，気体の圧力がP(Pa)のとき，水に溶解している気体の物質量および体積をそれぞれn(mol)およびV(L)とすると，温度一定のままで気体の圧力を3倍にしたとき，溶解した気体の物質量(mol)はいくらか。また，そのときの圧力下での溶解した気体の体積(L)はいくらになるか。正しい組み合わせを選べ。

	物質量(mol)	体積(L)		物質量(mol)	体積(L)
㋐	n	V	㋑	n	$3V$
㋒	$3n$	V	㋓	$3n$	$3V$

2　酸素は0℃，1 atmで100 mLの水に7.0×10^{-3} g溶ける。0℃，5 atmの空気が100 mLの水に接しているとき，溶けている酸素は何gか。次の中から最も近いものを一つ選べ。

㋐　1.4×10^{-3} g　㋑　5.6×10^{-3} g　㋒　7.0×10^{-3} g　㋓　9.5×10^{-3} g

第26講　演習問題

3　次の問いの[　　]にあてはまる数値を有効数字２桁で求めよ。

問　ピストンを用いて体積を変えることのできる容器に酸素を25℃で封入すると，体積は100 mL，圧力は1.00 atmになった。ここへ水を加え，ピストンでおして容器内の圧力を4.00 atmにすると，水と酸素の占める体積は80.0 mLとなった。加えた水は[　　]mLである。ただし，温度は一定に保たれており，酸素は25℃，1.00 atmにおいて，水1.00 Lに5.00×10^{-2} L溶け，その溶解度は圧力に比例する。また，水は液体で存在し，その蒸気圧は無視できるものとする。

4　気体の溶解度に関する次の問いに答えよ。ただし，1.00 Lの水に対し，1.013×10^{5} Pa，0℃において，O_2は0.0490 L，H_2は0.0220 L溶解する。O_2とH_2は理想気体としてふるまい，いずれもヘンリーの法則に従うものとする。また，各々の気体の溶解度は混合気体でも変わらないものとする。なお，水の蒸気圧は無視し，水は凍らないものとする。各元素の原子量は，H＝1，O＝16とする。

問ⅰ　容積一定の密閉容器内に水10.0 LとO_2 0.100 molを入れて温度を0℃としたところ，容器内の圧力が1.013×10^{5} Paとなった。このとき，水中に溶けているO_2は何gか。解答は小数点以下第３位を四捨五入して，右の形式により示せ。0.[　][　]g

問ⅱ　問ⅰで調整した容器に，さらにH_2を0.300 mol加え，温度を0℃とした。このとき，水中に溶けているH_2は何gか。解答は有効数字３桁目を四捨五入して，次の形式により示せ。[　　].[　　]$\times 10^{-2}$ g

第26講　確認テスト

1　一定量の溶媒に対し，その溶媒に対する溶解度があまり大きくない気体が溶ける場合の記述として，正しいもの二つの組み合わせとして適切なものを選べ。

a．溶ける気体の質量は，その気体の圧力に比例する。

b．溶ける気体の質量は，温度が上がると一般に増加する。

c．溶ける気体の質量は，その気体の分圧を一定に保って他の気体の分圧を上げると，減少する。

d．溶ける気体の体積は，その気体の圧力によらず一定である。

e．溶ける気体の体積は，その気体の圧力に比例する。

㋐　a，d　　㋑　b，d　　㋒　c，e　　㋓　a，e

2　20℃，1.0×10^5 Pa下で水1 mLに対して酸素は標準状態(0℃，1.0×10^5 Pa)に換算すると0.031 mL溶ける。

問１　20℃で水1 Lに3.0×10^5 Paの酸素が接している。このとき，溶解している酸素は何molか。

㋐　4.2×10^{-3}　　㋑　9.3×10^{-3}　　㋒　4.2×10^{-2}　　㋓　9.3×10^{-2}

問２　問１で溶解している酸素の体積は20℃，3.0×10^5 Pa下で何mLか。

㋐　33　　㋑　93　　㋒　100　　㋓　133

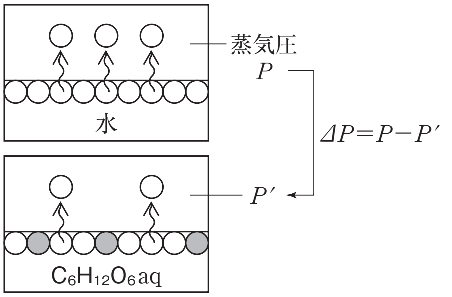
第27講

2　希薄溶液の性質

通常，溶液を捉えていくとき，溶けている溶質の粒子間にはたらく力は考えていない。それは希薄溶液であり，溶質粒子間の距離が大きいからである。
よって希薄溶液は溶質粒子の種類に関係なく，粒子数(濃度)のみに左右される性質(溶液の束一性)をもつ。そのため，問題を解くときには，電解質や二量体などに注意が必要である。

(1)　蒸気圧降下

溶媒に不揮発性の溶質を溶かして溶液にすると，溶媒のみのときに比べて蒸気圧が降下する。降下する度合い(ΔP)は濃度※に比例する。
※温度が変化すると液体の体積は変化してしまうため，濃度も変化してしまう。よって温度変化をみていくこの単元は，溶媒を質量で表記する質量モル濃度で表していく。



$$\Delta P = \underset{\text{定数}}{K} \cdot \underset{\text{質量モル濃度}}{m}$$

$$\Delta P = \underset{\text{溶媒の蒸気圧}}{P} \cdot \underset{\text{定数}}{x}$$

(2)　沸点上昇

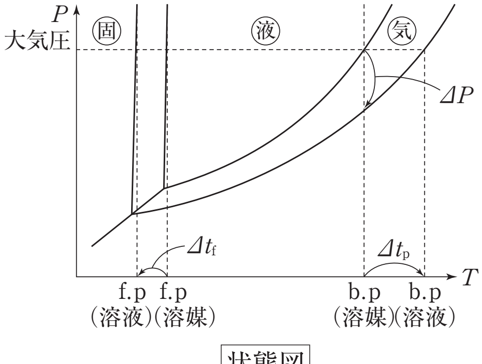
溶媒に不揮発性の溶質を溶かして溶液にすると，溶媒のみのときに比べて沸点は上昇する。上昇する度合い(Δt_b)は質量モル濃度に比例する。

$$\Delta t_b = \underset{\text{定数}}{K} \cdot \underset{\text{質量モル濃度}}{m}$$

(3)　凝固点降下

溶媒に不揮発性の溶質を溶かして溶液にすると，溶媒のみのときに比べて凝固点は降下する。降下する度合い(Δt_f)は質量モル濃度に比例する。

$$\Delta t_f = \underset{\text{定数}}{K} \cdot \underset{\text{質量モル濃度}}{m}$$



状態図

例　下の各化合物について，同質量を同量の水に溶かしたとき，最も凝固点が高いものと，最も凝固点が低いものはどれか。ただし，(　)内の数値は分子量または式量を表す。

(1)　尿素　$CO(NH_2)_2$　(60)

(2)　硝酸ナトリウム　$NaNO_3$　(85)

(3)　硝酸カリウム　KNO_3　(101)

(4)　塩化カルシウム　$CaCl_2$　(110)

(5)　フルクトース　$C_6H_{12}O_6$　(180)

(6)　スクロース　$C_{12}H_{22}O_{11}$　(342)

解：高いもの(6)，低いもの(4)

第27講　演習問題

1　〔Ⅰ〕

問1　濃度が1.0×10^{-1} mol/kgのスクロース水溶液の凝固点は-0.185℃であった。

(1)　5.0×10^{-2} molのスクロースを500 gの水に溶かした溶液と，ある非電解質9.0 gを500 gの水に溶かした溶液を調製した。これら２つの溶液を合わせた水溶液の凝固点も-0.185℃であった。非電解質の分子量を求めよ。

(2)　5.0×10^{-2} molのスクロースを500 gの水に溶かした溶液と，5.0×10^{-2} molの食塩を500 gの水に溶かした溶液を調製した。これら２つの溶液を合わせた水溶液の凝固点降下度を有効数字２桁で求めよ。

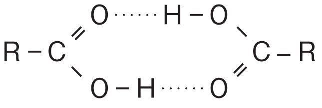
問2　濃度が1.0×10^{-3} mol/kgの酢酸水溶液と，同じ濃度のスクロース水溶液の凝固点降下度を測定したところ，酢酸水溶液の凝固点降下度とスクロース水溶液の凝固点降下度の比は1.15であった。

(1)　酢酸の電離平衡式を書け。

(2)　濃度が1.0×10^{-3} mol/kgの酢酸水溶液中の酢酸の電離度を有効数字２桁で求めよ。

〔Ⅱ〕　次の文章を読み，以下の問１～３に答えよ。

一般に，溶液の凝固点は純溶媒のそれに比べて［ア］なる。この現象を凝固点降下といい，純溶媒と溶液との凝固点の差を凝固点降下度という。非電解質の希薄溶液の凝固点降下度は，［イ］の種類には無関係で，その質量モル濃度に［ウ］して変化する。溶質の濃度が1 mol/kgの溶液の凝固点降下度をモル凝固点降下といい，［エ］に固有の値になる。しかしながら，カルボン酸の場合は少し複雑になる。ベンゼン中のカルボン酸は一部が２分子の間で水素結合して二量体を形成している（右図）。この二量体は，あたかも１分子のような性質を示すので，凝固点降下度は小さくなり，見かけの分子量は大きくなる。



カルボン酸の二量体

問1　文章中の空欄［ア］～［エ］に適当な語句を入れよ。

問2　カルボン酸A（分子量＝122）3.66 gをベンゼン100 gに溶かしたところ，その凝固点は4.25℃となった。カルボン酸Aの見かけの分子量を計算し，整数で答えよ。ただし，ベンゼンの凝固点は5.53℃，モル凝固点降下の値は5.12（K･kg/mol）である。また，カルボン酸Aの電離は無視できるものとする。

問3　問２の実験結果から，カルボン酸Aはベンゼン中で何％が二量体を形成しているか。有効数字２桁で答えよ。

第27講　確認テスト

1　沸点上昇に関する問１～問３に答えなさい。ただし，電解質は水溶液中ですべて電離するものとする。

問１　不揮発性の非電解質の希薄溶液の質量モル濃度をm(mol/kg)，沸点上昇度をΔt(K)，モル沸点上昇をK_bとすると，m，Δt，K_bの間には［A］の関係が成り立つ。［A］にあてはまる式を㋐～㋓から選びなさい。

㋐　$\Delta t = K_b \times m$　　㋑　$K_b = \Delta t \times m$　　㋒　$m = \Delta t \times K_b$　　㋓　$\Delta t = K_b \times m^2$

問２　水100gにグルコース$C_6H_{12}O_6$ 1.80gを溶かしたとき，大気圧下における沸点が0.0515K上昇した。(1)～(3)に答えなさい。ただし，原子量はH＝1，C＝12，N＝14，O＝16，Na＝23，S＝32とする。また，すべての操作は大気圧下で行ったものとし，大気圧は1.013×10^5 Paとする。

(1)　水1000gに尿素$CO(NH_2)_2$ 3.00gを溶かすと，沸点は何K上昇するか。最も近い値を㋐～㋓から選びなさい。

㋐　0.0258　　㋑　0.0515　　㋒　0.103　　㋓　0.155

(2)　水500gに硫酸ナトリウム7.10gを溶かすと，沸点は何K上昇するか。最も近い値を㋐～㋓から選びなさい。

㋐　0.0258　　㋑　0.0515　　㋒　0.103　　㋓　0.155

(3)　水100gに分子量のわからない不揮発性の非電解質4.00gを溶かしたとき，沸点は0.103K上昇した。この物質の分子量はいくらか。最も近い値を㋐～㋓から選びなさい。

㋐　50　　㋑　100　　㋒　150　　㋓　200

問３　次のａ～ｅについて，(1)と(2)の組み合わせとして適切なものを選びなさい。

a　水　　b　0.1 mol/kg塩化ナトリウム水溶液

c　0.1 mol/kg塩化マグネシウム水溶液

d　0.1 mol/kg尿素水溶液

e　0.1 mol/kgスクロース水溶液

(1)　同温での蒸気圧が最も大きいもの

(2)　同圧下での沸点が最も高いもの

	(1)	(2)
㋐	a	c
㋑	a	e
㋒	c	a
㋓	d	b

第28講　演習問題

2　塩の水溶液の蒸気圧降下に関する次の文を読み，以下の問いに答えよ。ただし，塩は水溶液中で完全に電離するものとする。

塩が溶けている希薄水溶液の蒸気圧Pは，純水の蒸気圧をP_0，溶媒とイオンの物質量をそれぞれN，n(mol)とすると，$P=\dfrac{N}{N+n}P_0$の関係にあることが知られている。これをラウールの法則という。純水と水溶液の蒸気圧の差(蒸気圧降下)を$\varDelta P$とすると，

$$\varDelta P=P_0-P=\left(1-\frac{N}{N+n}\right)P_0=\frac{n}{N+n}P_0$$

と表せる。ここで，希薄水溶液では$n \ll N$なので，$N+n \fallingdotseq N$とすると，$\varDelta P=\dfrac{n}{N}P_0$となる。

(1)　塩化ナトリウム0.585 gを180 gの純水に溶かした水溶液の蒸気圧降下を純水の蒸気圧P_0を用いて表せ。

(2)　18.0 gの純水が入ったビーカーA，Bに，それぞれ塩化ナトリウムを0.0585 g，0.0293 g加え，水に溶解させた。これらを図１に示すように容器内に収めて密封した。しばらく放置すると，２つの水溶液の蒸気圧が等しくなり，２つのビーカーの水の量は変化しなくなった。このとき，ビーカーA，B内の水の質量(g)はいくらか，有効数字２桁で求めよ。なお，各溶質は完全に電離し，容器内の液体の水はビーカーの中にのみ存在し，水蒸気として存在する水の物質量は液体の水の物質量と比べて無視できるものとする。

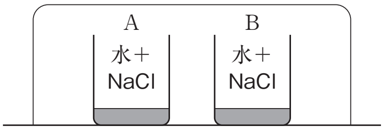


図１　密封容器

(3)　(2)と同様に，18.0 gの純水が入ったビーカーC，D，Eを用意し，ビーカーCおよびDに，それぞれ塩化ナトリウムを0.0585 g，塩化カルシウムを0.111 g加え，水に溶解させた。これらを図２に示すように容器内に収めて密封した。しばらく放置すると，それぞれのビーカーの水の量が変化しなくなった。このとき，ビーカーC，D，E内の水の質量(g)はいくらか，有効数字２桁で求めよ。なお，容器内の液体の水はビーカーの中にのみ存在し，水蒸気として存在する水の物質量は液体の水の物質量と比べて無視できるものとする。

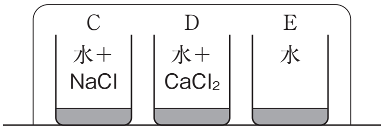


図２　密封容器

3　次の文章を読み，(1)～(4)の問いに答えよ。

1.01×10^5 Paのもとで，純水をゆっくりと冷却すると，図１の冷却曲線①のように時間とともに温度が変化する。液体であるa点の純水を冷却していくとc点に達するまで純水は液体のまま存在する。このようなb点からc点までの状態を［　ア　］という。液体の水は［　イ　］結合をしているが，冷却しても［　イ　］結合は乱雑な向きのままで，［　イ　］結合から規則正しい向きをした氷の結晶にはなり得ない。この過渡的な状態が［　ア　］である。その後，c点からd点に示すように急激に温度が上昇し，e点へと向かう。

一方，1.01×10^5 Paのもとで不揮発性の溶質を溶かした希薄水溶液(水溶液Aとする)をゆっくりと冷却すると，図２の冷却曲線②のように変化する。水溶液Aの凝固点は，純水の凝固点より［　ウ　］なる。この現象を［　エ　］という。f点からg点の間は，生じた氷の分だけ溶液全体に対する［　オ　］の割合が減少するため，溶液の濃度が［　カ　］なり，さらに［　エ　］が進むことで温度が下がっていく。

(1)　空欄［　ア　］～［　カ　］に適した語句を入れよ。

(2)　d点からe点まではどのような状態であるか15字以内で説明せよ。

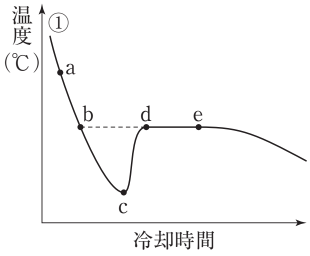


図１　純水の冷却曲線

(3)　水溶液Aの凝固点を図２中のt_1～t_4のうちから選べ。ただし，冷却曲線②の直線部分の延長線が温度軸と交わる点の温度をt_1，直線部分の延長線が曲線と交わる点の温度をt_2，曲線部分から直線部分に変わる点の温度をt_3，曲線部分の最低点の温度をt_4とする。

(4)　34.2 gのショ糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)を1.00 kgの純水に溶かした水溶液の凝固点を測定すると－0.185℃であった。以下の問い(a)～(b)に答えよ。ただし，計算結果はすべて有効数字３桁で求めること。

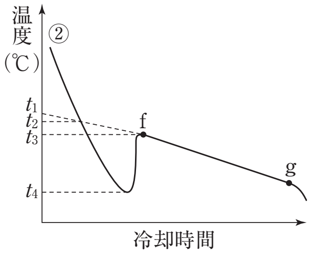


図２　水溶液Aの冷却曲線

(a)　500 gの純水に0.585 gの塩化ナトリウムを溶かした水溶液の凝固点を求めよ。また，この塩化ナトリウム水溶液を－0.200℃まで冷却したとき，生じた氷は何gか求めよ。

(b)　硫酸は水溶液中で以下のように段階的に電離している。

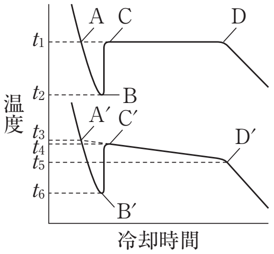
$$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^- \quad HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

１段目は完全に電離しているのに対し，２段目は一部が電離している。硫酸4.90 gを500 gの純水に加えたとき，凝固点は－0.385℃であった。２段目の電離度αを求めよ。

第28講　確認テスト

1　次の文章を読み，以下の問いに答えよ。

図の２つのグラフは，純粋な水の場合と，スクロース水溶液の場合の冷却曲線を表している。これらの液体を冷却していくと，時間とともに液体の温度は低下し，B点およびB′点まで温度が低下した後，C点およびC′点まで急激に上昇した。さらに冷却を続けるとC点からD点までは温度が変化しなかったが，C′点からD′点までは少しずつ温度が低下した。D点およびD′点をすぎると，大きく温度が低下するようになった。



t_3は直線C′D′の延長線とグラフとの交点の温度
t_4はC′点の温度

問１　スクロース水溶液の凝固点として適切なものを選び記号で答えよ。

㋐　t_3　　㋑　t_4　　㋒　t_5　　㋓　t_6

問２　B点からC点まで温度が上昇する理由として最も適当なものを次の中から選び記号で答えよ。

㋐　氷の融解に伴い，融解熱が発生するから
㋑　水の凝固に伴い，凝固熱が発生するから
㋒　水の凝固に伴い，凝固熱を吸収するから
㋓　氷の融解に伴い，融解熱を吸収するから

問３　C′点からD′点まで，少しずつ温度が下がる理由として最も適当なものを次の中から選び記号で答えよ。

㋐　溶液の濃度が下がり，凝固点が下がるから
㋑　溶液の濃度が下がり，凝固点が上がるから
㋒　溶液の濃度が上がり，凝固点が上がるから
㋓　溶液の濃度が上がり，凝固点が下がるから

問４　水のモル凝固点降下を1.85℃･kg/molとし，0.400 mol/kgのスクロース水溶液の凝固点降下度(℃)はいくらか。最も適当なものを次の中から選び記号で答えよ。

㋐　0.37　　㋑　0.74　　㋒　1.48　　㋓　2.22

問５　塩化カルシウム二水和物4.41 gを水100 gに溶かした水溶液の凝固点降下度(℃)はいくらか。最も適当なものを次の中から選び記号で答えよ。ただし，水のモル凝固点降下を1.85℃･kg/molとし，塩化カルシウムは完全に電離すると考えよ。

㋐　0.56　　㋑　1.11　　㋒　1.65　　㋓　2.22

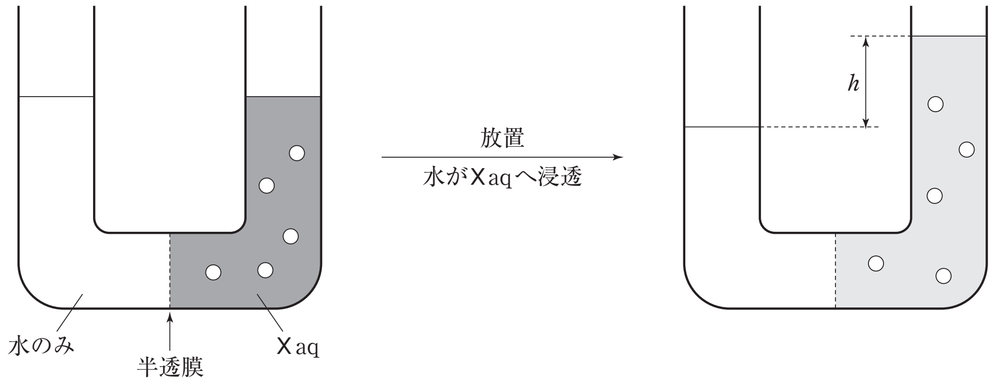
第29講

⑷　浸透圧

　図のように半透膜で仕切ったＵ字管の左右に，溶媒と溶液を同じ高さまで入れて放置すると，溶媒が溶液へ侵入する（浸透）。この浸透を阻止するためには，溶液側に圧力を加えなくてはならない。この圧力が浸透圧Πである。Πは溶液の濃度と圧力に比例する。

$$\Pi = \underset{\text{モル濃度}}{c} \cdot \underset{\text{気体定数}}{R} \cdot \underset{\text{絶対温度}}{T}$$

溶液側に圧力を加えず放置すると，図のように溶液側と溶媒側に液面差hが生じることになる。このとき，h分の溶液の重さによる圧力と浸透する力が釣り合ったところで，浸透が止まっている。

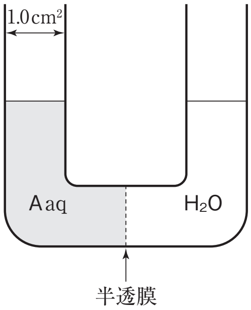


☆凝固点降下や浸透圧は分子量測定の一つであるため，この単元以外の問題でも出会うことになる。しっかり復習しておこう。

第29講　演習問題

4　〔Ⅰ〕　次の文を読み，問いに答えよ。ただし，$1\,\mathrm{atm}=760\,\mathrm{mmHg}=1.0\times10^5\,\mathrm{Pa}$，気体定数は$8.3\times10^3\,\mathrm{Pa\cdot L/(mol\cdot K)}$とする。

図のような断面積$1.0\,\mathrm{cm}^2$のU字管の中央を半透膜で仕切り，左側にある高分子化合物A 3.45gを溶かした水溶液100mL，右側に純水を同じ高さまで入れた。27℃で放置したところ液面差が30cmとなった。この高分子化合物Aの分子量を有効数字2桁で答えよ。ただし，水，水溶液の密度は$1.0\,\mathrm{g/cm^3}$，水銀の密度は$13.6\,\mathrm{g/cm^3}$とする。



〔Ⅱ〕　次の文を読み，問いに答えよ。

内径が等しく左右対称，管の断面積が$3.00\,\mathrm{cm}^2$のU字管の中央部を，水分子しか通さない半透膜で仕切った装置がある(図1)。これを用いて溶質の分子量や，電離度を求めることができる。

大気圧は$1.00\times10^5\,\mathrm{Pa}$，下記に使用する各物質(無水$CuSO_4$，グルコース，NaCl，$CaCl_2$，$AB_2$)の水溶液および純水の密度は$1.00\,\mathrm{g/cm^3}$，水銀の密度は$13.6\,\mathrm{g/cm^3}$，気体定数$R$は$8.31\times10^3\,\mathrm{Pa\cdot L/(mol\cdot K)}$，1気圧は$1.00\times10^5\,\mathrm{Pa}$とする。

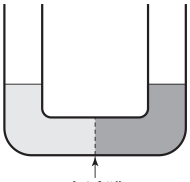


図1　U字管

なお，NaClや水の蒸気圧，空気の水への溶解は無視するものとする。

問1　上記U字管の一方に生理食塩水(0.15mol/L NaCl，電離度1.0)を100mL入れ，もう一方に物質AB_2(分子量100，電離度α)2.0gを純水に溶かして100mLとしたものを入れた。27℃でしばらく放置したところ，水面の差は生じなかった。このAB_2の電離度αを，有効数字2桁で求めよ。ただし，AB_2の一部は水溶液中で次式のように電離する。

$$AB_2 \rightleftarrows A^{2+}+2B^- \qquad \alpha=0.\square\square$$

問2　図1のU字管の上部にコックを取り付けた。このU字管の一方にXgのNaCl(電離度1.0)を純水に溶かして150mLとしたものを入れ，もう一方に純水150mLを入れ(図2)，U字管上部の両側のコックを直ちに閉じた。この際の気相の体積は両側とも150mLであった。27℃でしばらく放置し，液面の移動が止まったとき，片側の液面が反対側の液面より20.0cm高くなっていた(図3)。

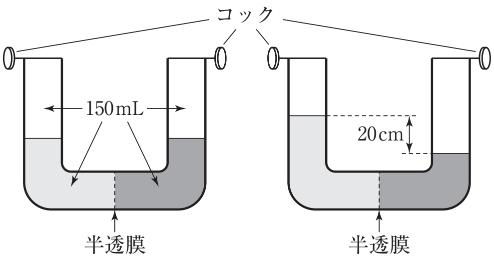


図2　純水と食塩水を入れた直後
このあとすぐにコックを閉めた。

図3　放置後
水面の位置が一定になった時。

この結果から，この実験に用いたNaClの質量Xgを有効数字2桁で求めよ。

第29講　確認テスト

1　下の文章を読み，問いに答えよ。

内径が等しく左右対称，管の断面積が3.00 cm^2 のＵ字管の中央部を，水分子しか通さない半透膜で仕切った装置がある（右図）。これを用いて溶質の分子量や，電離度を求めることができる。なお，NaClや水の蒸気圧，空気の水への溶解は無視するものとする。

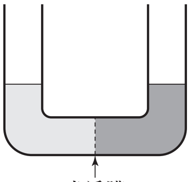


図　Ｕ字管

問　上記のＵ字管の一方に純水を100 mL入れ，もう一方に下記の水溶液ａ～ｄのうち一つを純水と同じく100 mL入れ，27℃でしばらく放置した。

ａ　4.0×10^{-3} mol/L　$CuSO_4$（電離度　0.30）
ｂ　2.0×10^{-3} mol/L　グルコース（電離度　0.0）
ｃ　2.0×10^{-3} mol/L　NaCl（電離度　1.0）
ｄ　2.0×10^{-3} mol/L　$CaCl_2$（電離度　1.0）

左右の液面の高さの差が大きい順に正しく並んでいるのは，次の選択肢㋐～㋓のうちどれか。

㋐　ａ＞ｂ＞ｄ＞ｃ　　㋑　ａ＞ｃ＞ｂ＞ｄ　　㋒　ｄ＞ａ＞ｃ＞ｂ　　㋓　ｄ＞ｂ＞ａ＞ｃ

2　生理食塩液（1.0 L中に9.0 gの塩化ナトリウムを含む水溶液）は，人体に静脈内投与したとき赤血球の破壊などを起こさないように，浸透圧が血液のそれと同じ程度になるようにつくられている。血液と同じ程度の浸透圧のブドウ糖注射液1.0 Lをつくるには，ブドウ糖（$C_6H_{12}O_6$）何gを用いればよいか。最も近い値を次の㋐～㋓から選び，記号で答えよ。ただし，塩化ナトリウムは完全に解離するものとし，NaCl＝58.5，$C_6H_{12}O_6$＝180とする。

㋐　9.0　　㋑　18　　㋒　28　　㋓　55

第８章　酸と塩基

第30講

1　酸と塩基

固体を反応させやすくするために，水溶液にすることが多いが，水の中では水のイオン積の束縛を受ける。水素イオンと水酸化物イオンは水のイオン積を超えて共存することはできないのである。よって，まずは水素イオンを生成するもの，水酸化物イオンを生成するもの，すなわち酸と塩基をきちんと判断しなくてなならない。

(1)　定義

(i)　アレニウスの定義

酸　：水中で水素イオン(H^+)を生じるもの
塩基：水中で水酸化物イオン(OH^-)を生じるもの

(ii)　ブレンステッド・ローリーの定義

酸　：水素イオン(H^+)を与えるもの
塩基：水素イオン(H^+)を受け取るもの

注：水中で水素イオン(H^+)はオキソニウムイオン(H_3O^+)として存在している。

(2)　強弱

(i)　電離度α

$$\alpha = \frac{\text{電離した酸(塩基)}}{\text{溶解した酸(塩基)}}$$

強酸　$\alpha = 1$

H_2SO_4，HNO_3，HCl，HBr，HI

強塩基　$\alpha = 1$

KOH，NaOH，$Ba(OH)_2$，$Ca(OH)_2$

上記以外が弱酸弱塩基($\alpha < 1$)であり，αは濃度によって変化する(→弱酸の電離平衡)

(ii)　電離定数K_aK_b

酸　$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$　　$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$

塩基　$YOH \rightleftarrows Y^+ + OH^-$　　$K_b = \frac{[Y^+][OH^-]}{[YOH]}$

詳細は電離平衡の単元になるが，K_a(K_b)が大きいということは，強い酸(塩基)ということになる。これを使うと，αが１の強酸の中でも強弱を比較できるようになる。

(3) 価数

1分子の酸(塩基)が出しうる水素イオンH^+(水酸化物イオンOH^-)の数を価数とよぶ。通常化学式を見れば判断できる。二酸化炭素CO_2(2価)とアンモニアNH_3(1価)のみ化学式からは判断できないため，注意が必要である。

(4) 広義の酸と塩基

(i) XOH型

Xが非金属……オキソ酸

$$ClOH(\Leftrightarrow HClO) \longrightarrow H^+ + ClO^-$$

Xが金属……水酸化物

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

Xが両性……両性水酸化物

酸とも塩基とも反応

(ii) XO型

Xが非金属……酸性酸化物

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$

Xが金属……塩基性酸化物

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

Xが両性……両性酸化物

酸とも塩基とも反応

第30講　演習問題

1 〔Ⅰ〕

問１　次の反応のうち下線の物質が塩基としてはたらいているものはどれか。

Ａ：$\underline{HSO_4^-}+H_2O \longrightarrow SO_4^{2-}+H_3O^+$

Ｂ：$\underline{NH_4^+}+H_2O \longrightarrow NH_3+H_3O^+$

Ｃ：$\underline{C_6H_5NH_2}+HCl \longrightarrow C_6H_5NH_3^++Cl^-$

Ｄ：$\underline{HS^-}+H_2O \longrightarrow H_3O^++S^{2-}$

Ｅ：$\underline{CH_3COO^-}+H_2O \longrightarrow CH_3COOH+OH^-$

㋐　ＡとＢ　㋑　ＡとＣ　㋒　ＢとＤ　㋓　ＣとＥ

問２　次の(ア)～(オ)の反応のうちブレンステッド・ローリーの酸と塩基の定義によって説明できる反応を三つ選び，記号で答えよ。また，その反応の化学反応式を書け。

(ア)　塩化水素を水に溶かしたらオキソニウムイオンが生じた。

(イ)　鉛イオンを含む水溶液に希塩酸を加えたら白い沈殿が生じた。

(ウ)　希塩酸に亜鉛板を入れたら気体が発生した。

(エ)　水酸化鉄(Ⅲ)の沈殿に希塩酸を加えたら沈殿が溶けた。

(オ)　濃塩酸が入ったビーカーと濃いアンモニア水が入ったビーカーを近づけたら白煙が生じた。

〔Ⅱ〕

酸としての強さを，$HSO_4^- > H_2O > HCO_3^- > OH^-$の順としたとき，反応の方向が<u>間違っている</u>のはどれか。

Ａ．$HSO_4^-+HCO_3^- \longrightarrow H_2CO_3+SO_4^{2-}$　Ｂ．$H_2CO_3+OH^- \longrightarrow HCO_3^-+H_2O$

Ｃ．$HSO_4^-+H_2O \longrightarrow SO_4^{2-}+H_3O^+$　Ｄ．$CO_3^{2-}+H_2O \longrightarrow HCO_3^-+OH^-$

Ｅ．$HSO_4^-+OH^- \longrightarrow SO_4^{2-}+H_2O$

㋐　ＡとＢ　㋑　ＢとＤ　㋒　ＣとＡ　㋓　ＤとＥ　㋔　ＥとＣ

第30講　確認テスト

1　ブレンステッド・ローリーの定義では，酸とは水素イオンを相手に与える物質をいい，塩基とは水素イオンを受け取る物質をいう。この定義に従ったとき，次の物質で，酸にも塩基にもなりうるものはどれか。

A：H_2S　B：H_2O　C：HCO_3^-　D：NH_4^+

㋐　Bのみ　㋑　Dのみ　㋒　AとC　㋓　BとC

2　次の中から酸性酸化物の組み合わせとして適切なものを選べ。

a：CO_2　b：CaO　c：Na_2O　d：SO_2　e：Al_2O_3

㋐　a，c　㋑　a，d　㋒　b，c　㋓　b，e

第31講

1　酸と塩基

(5)　中和反応と量的関係

酸と塩基の反応を中和反応とよぶ。通常H^+とOH^-から水ができるため，下記の式のように表すことができる。

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

酸と塩基が過不足なく反応する点が中和点であり，中和点では酸のもつ水素イオンH^+の物質量と塩基のもつ水酸化物イオンOH^-の物質量が一致する。

これより，中和点では

酸の物質量×価数＝塩基の物質量×価数

が成立する。

例　シュウ酸二水和物1.26 gを溶かした水溶液を完全に中和するために，4.0％，1.05 g/mLの水酸化ナトリウム水溶液は何mL必要か。

解：19 mL

(6)　水のイオン積とpH

(i)　水のイオン積

水は次のように電離している。

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^- \quad \Delta H = 56\,\mathrm{kJ}$$

平衡定数Kは

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

となるが，水の濃度は一定と考えることができるため，

$$K[H_2O] = K_w = [H^+][OH^+]$$

と表すことができる。これを水のイオン積K_wという。

平衡定数は温度で変化するため，水のイオン積も温度で変化する。25℃のとき水のイオン積は$1.0 \times 10^{-14}\,(\mathrm{mol/L})^2$である。

(ii)　水素イオン濃度と液性

(i)で述べたように，温度が一定であるかぎり，水素イオン濃度と水酸化物イオン濃度の積は水のイオン積で一定となる。これを利用し，水素イオン濃度の割合で溶液の液性を定める。25℃で考えると

$[H^+]>[OH^-]$すなわち$[H^+]>1.0\times10^{-7}$ mol/Lのとき酸性

$[H^+]=[OH^-]$すなわち$[H^+]=1.0\times10^{-7}$ mol/Lのとき中性

$[H^+]<[OH^-]$すなわち$[H^+]<1.0\times10^{-7}$ mol/Lのとき塩基性

(iii)　pH

(ii)のように，水素イオン濃度の割合で溶液の液性を表す。しかし水素イオン濃度の変化は極めて大きいため，対数をとったpHという指数を用いて表していく。

$$pH=-\log[H^+]$$

また，水酸化物イオン濃度の対数はpOHである。

$$pOH=-\log[OH^-]$$

25℃のとき

$$pH+pOH=14$$

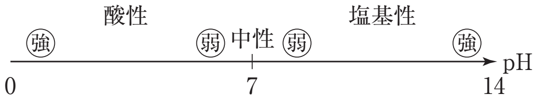
以上より，

pH＜7のとき酸性

pH＝7のとき中性

pH＞7のとき塩基性

となる。



第31講　演習問題

2　次の文を読み，下記の設問１～３に答えよ。ただし，原子量はH＝1，C＝12，O＝16とする。

0.0100 mol/Lの硫酸水溶液と0.0100 mol/Lの塩酸を混合した水溶液がある。混合比を求めるために，以下の実験１～３を行った。

実験１：シュウ酸二水和物$(COOH)_2\cdot 2H_2O$の結晶1.2600 gを水に溶かして，メスフラスコで1Lにしたシュウ酸水溶液をつくった。

実験２：このシュウ酸水溶液10.00 mLを，用意してあった水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定したところ20.00 mL必要であった。

実験３：この水酸化ナトリウム水溶液で，塩酸と硫酸水溶液の混合水溶液10.00mLを中和滴定したところ，12.50mL必要であった。

１．実験１でつくったシュウ酸水溶液のモル濃度(mol/L)を，有効数字３桁で記せ。

２．実験２で決定した水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度(mol/L)を，有効数字３桁で記せ。

３．この混合水溶液は，0.0100 mol/Lの硫酸水溶液100 mLに，0.0100 mol/Lの塩酸何mLが混合したものであるかを計算し，有効数字３桁で記せ。ただし，混合した際に，水溶液の総体積は硫酸水溶液の体積と塩酸の体積の和に等しいものとする。

3

〔Ⅰ〕　塩酸100 mLと酢酸水溶液100 mLがあり，どちらの溶液のpHも，ともに３である。次の記述のうち，正しいものには○を，誤っているものには×を記せ。

(1)　それぞれの溶液をつくるために要した塩化水素と酢酸の物質量は等しい。

(2)　それぞれの溶液中に含まれる陰イオンのモル濃度は等しい。

(3)　それぞれの溶液を中和するのに必要な水酸化ナトリウムの量は等しい。

〔Ⅱ〕　中和滴定に関する次の問いに答えよ。ただし，各元素の原子量は，H＝1，C＝12，O＝16，Na＝23，S＝32とし，$\log_{10}2=0.30$，$\log_{10}3=0.48$，$\log_{10}7=0.85$とする。

問　25℃においてpH＝3.30の酢酸水溶液50.0 mLを5.00×10^{-2} mol/L水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ，中和までに14.3 mLを要した。この酢酸水溶液中の酢酸の電離度はいくらか。解答は有効数字３桁目を四捨五入して示せ。

〔Ⅲ〕　25℃で1.0×10^{-7} mol/Lの塩酸の水素イオンのモル濃度(mol/L)はいくらか。有効数字2桁で答えよ。ただし，25℃で水のイオン積は1.0×10^{-14} (mol/L)^{2}とする。

第31講　確認テスト

1　次の文章を読み，問1～4に答えよ。

強塩基【A】の水溶液10mLをpHが約1の強酸【B】の水溶液で中和滴定したところ，白色の沈殿を生じ，終点に達するのに22mLを要した。この沈殿物の炎色反応を行ったところ，橙赤色を呈した。また，別に酢酸(分子量60)を4.5%(質量パーセント)含む食酢を5倍に希釈したものを用いて，同様に中和滴定したところ，32mLを要した。なお，食酢中の酸は全て酢酸であり，食酢の密度は1.00g/cm^{3}とする。

問1　【A】として，正しいものはどれか。

㋐　LiOH　　㋑　KOH　　㋒　$Ba(OH)_2$　　㋓　$Ca(OH)_2$

問2　【A】の水溶液の濃度(mol/L)として，最も近い値はどれか。

㋐　0.06　　㋑　0.12　　㋒　0.24　　㋓　0.36

問3　【B】として，正しいものはどれか。

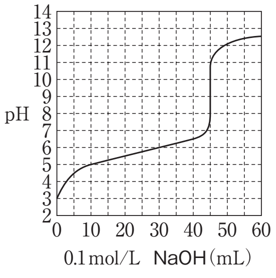
㋐　HCl　　㋑　HNO_3　　㋒　H_2SO_4　　㋓　$HClO_4$

問4　【B】の水溶液の濃度(mol/L)として，最も近い値はどれか。

㋐　0.11　　㋑　0.23　　㋒　0.38　　㋓　0.46

2　右のグラフは，ある1価の弱酸水溶液30mLを中和するのに加えた水酸化ナトリウム水溶液の滴定曲線である。中和滴定前の弱酸の電離度をグラフをもとに計算し，最も近い値を選べ。

㋐　0.06　　㋑　0.01　　㋒　0.007　　㋓　0.005



第32講

2　塩

中和反応が起こると，水とともにイオン結合性物質が生じる。これが塩である。酸の水素イオンを他の陽イオンで置き換えたもの，もしくは塩基の水酸化物イオンを他の陰イオンで置き換えたものと考えることができる。これら塩の液性や反応を考えていく。

(1) 分類

		例
酸性塩	………酸のH^+が残っている塩	$NaHCO_3$
塩基性塩	……塩基のOH^-が残っている塩	$CuCl(OH)$
正塩	…………酸のH^+も塩基のOH^-も残っていない塩	NH_4Cl

液性とは関係ないことに注意しなくてはならない。

(2) 液性

酸HXと塩基YOHの中和反応で生じる塩YXで考える。

液性は通常，HXとYOHの強弱で判断できる。

	Y（YOH由来）	X（HX由来）			例
①	SB	SA	一正塩→	中性	NaCl
②	SB	SA	一酸性塩→	酸性	$NaHSO_4$
③	SB	WA	⟶	塩基性	$NaHCO_3$
④	WB	SA	⟶	酸性	NH_4Cl

（③④：強い方の性質を示す）

例外：NaH_2PO_4，$NaHSO_3$は③に相当するが，酸性を示す。（→(3)塩の加水分解）

(3) 塩の加水分解

弱酸や弱塩基由来の塩は水中で次のように加水分解が起こる。

例　CH_3COONa

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

これは，次のような電離の逆反応が起こったと考えられる。

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

このときのH^+が水の電離によるものである。

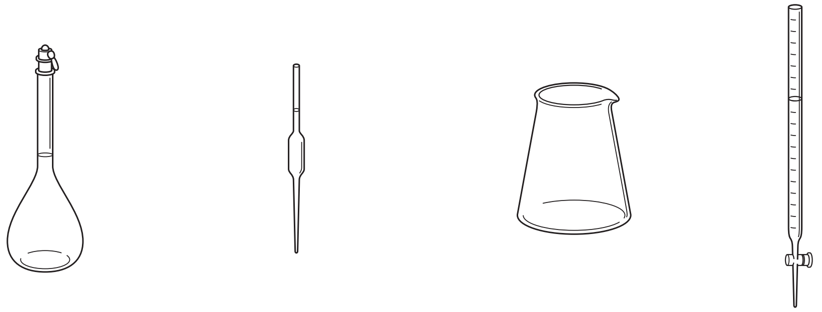
注：(2)の液性で③，④に関しては，塩の加水分解が起こっている。そして例外に関しては，加水分解より電離が優先して起こっているため酸性を示す。

3　中和滴定

中和反応を利用すると，濃度のわからない酸(塩基)の濃度を求めることができる。また，分子量測定にも利用できるため，大事な実験の一つである。

(1)　器具

	メスフラスコ (溶液を調製)	ホールピペット (正確な体積を測りとる)	コニカルビーカー	ビュレット (溶液を滴下)

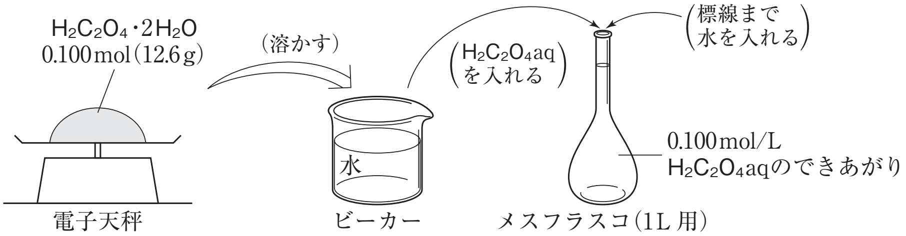


使用法	水で濡れたまま	共洗い	水で濡れたまま	共洗い

(2)　標準溶液の調製

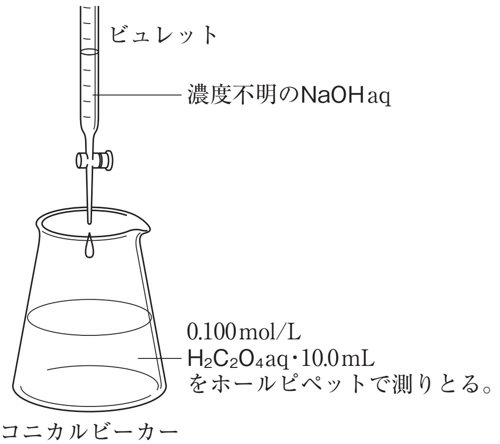
濃度が正確にわかっている溶液を標準溶液という。代表的なものにシュウ酸水溶液がある。

例：0.100 mol/L シュウ酸水溶液 1 L の調製



(3)　中和滴定

例：0.100 mol/L シュウ酸水溶液と濃度がわからない水酸化ナトリウム水溶液の中和滴定



⑷　中和点の判断

中和点ではpHが激変する。それを利用して中和点を判断することができる。

①指示薬

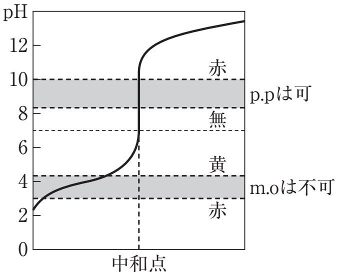
指示薬は特定のpH域で分子構造が変化し，色が変化する物質である。中和点のpHに合わせて適切な指示薬を選ぶ必要がある。

例：

		変色域(pH)	
メチルオレンジ(m.o)	赤	3.1～4.4	黄
フェノールフタレイン(p.p)	無	8.3～10.0	赤

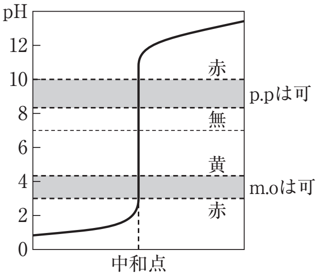
②滴定曲線

例：弱酸を強塩基で滴定



滴下した強塩基の体積

強酸を強塩基で滴定



滴下した強塩基の体積

第32講　演習問題

4

問１　次のうち水溶液が塩基性を示す正塩はどれか。

A．KCl　B．CH_3COONa　C．NH_4Cl　D．Na_2CO_3　E．$NaHCO_3$

㋐　AとB　㋑　BとD　㋒　CとA　㋓　DとE　㋔　EとC

問２　次の文章を読み，問ⅰ～ⅲに答えよ。

塩はその組成から［①］塩，［②］塩，［③］塩の３つに分類される。

炭酸ナトリウムは［①］塩であり，その水溶液は［④］性を示す。炭酸水素ナトリウムは［②］塩であり，その水溶液は［⑤］性を示す。また，硫酸水素ナトリウムの水溶液は［⑥］性を示す。

炭酸ナトリウムは加熱しても融解するだけで熱分解しないが，炭酸水素ナトリウムは加熱によって熱分解する。また，炭酸ナトリウム十水和物の結晶を乾燥空気中に放置すると，［⑦］が失われ，結晶はやがて砕けて白色の粉末になる。このような現象を［⑧］という。

問ⅰ　文中の［　］に適切な語句を入れよ。

問ⅱ　塩とは何か。

問ⅲ　炭酸水素ナトリウムの水溶液が［⑤］性を示す理由を化学反応式を用いて説明せよ。

5　次の文章を読み，問1～問3に答えよ。

A君は中和滴定を行い，濃度不明の酢酸水溶液のモル濃度を正確に求めたいと思った。A君は自分で実験計画を立て，〈操作1〉～〈操作3〉の実験を行った。

〈操作1〉　乾いた100mLビーカーの質量をはかったところ，61.062gであった。このビーカーに固体の水酸化ナトリウムを入れて天秤にのせた。A君が読み取った質量の値は62.048gであった。その時にビーカー内の水酸化ナトリウムのようすを観察すると水酸化ナトリウムが水に少し溶けたような状態になっていた。A君は水酸化ナトリウムの入ったビーカーに純水を加えて水酸化ナトリウムを完全に溶かした。この溶液のすべてを200mLメスフラスコに移した後，200mLの目盛まで純水を加えた。この溶液をよく振り混ぜ，溶液を均一にした。

〈操作2〉　〈操作1〉でつくった水酸化ナトリウム水溶液を①ビュレットに入れた。また，100mLコニカルビーカーに，塩酸(0.1025mol/L)を正確に10.00mL入れ，さらに指示薬として②フェノールフタレイン溶液を1～2滴加えた。コニカルビーカー内の溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。

〈操作3〉　〈操作2〉で用いたコニカルビーカーを水道水で洗浄した後，さらに純水で洗浄した。③コニカルビーカーの内部は純水でぬれていたが，このコニカルビーカーに，濃度不明の酢酸水溶液を正確に10.00mL入れ，さらに指示薬として④メチルオレンジ溶液を1～2滴加えた。コニカルビーカー内の溶液を〈操作1〉でつくった水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。

問1　A君が〈操作2〉を行った理由は，〈操作1〉では正確な濃度の水酸化ナトリウム水溶液をつくることができないからである。〈操作1〉で水酸化ナトリウム水溶液の正確な濃度が決定できない理由を水酸化ナトリウムの性質を含めて説明せよ。

問2　〈操作1〉～〈操作3〉によって酢酸水溶液の正確な濃度を求めるためには，下線①～下線④の実験内容の中に不適切な箇所が一つある。その下線の番号を答えよ。また，その下線の実験内容では酢酸水溶液の正確な濃度が求められない理由を書け。

問3　〈操作1〉～〈操作3〉をすべて正しい操作で行った結果，〈操作2〉の滴定で中和点までに要した水酸化ナトリウム水溶液の体積は9.33mLであった。また，〈操作3〉の滴定で中和点までに要した水酸化ナトリウム水溶液の体積は8.89mLであった。これらの実験結果から，酢酸水溶液の正確なモル濃度(mol/L)を有効数字2桁で求めよ。

第32講　確認テスト

1　次の塩(a)～(e)のうち，その水溶液が塩基性を示すものの組み合わせはどれか。下の㋐～㋓から選び，記号で答えよ。

(a)　KNO_3　(b)　$NaHCO_3$　(c)　$(NH_4)_2SO_4$　(d)　CH_3COONa　(e)　$CuSO_4$

㋐　aとb　㋑　bとc　㋒　bとd　㋓　dとe

2　中和滴定に関する次の文を読み，下記の問いに答えよ。

濃度のわからない酢酸水溶液10.0mLを[A]を用いて正確に測りとり，[B]に移した。次に，[C]に入れた0.0800mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定した。この濃度未知の酢酸水溶液10.0mLを完全に中和するのに，0.0800mol/L水酸化ナトリウム水溶液は12.5mL要した。

(1)　上の文中の[A]～[C]は実験器具である。それぞれ何か。最も適当なものを㋐～㋓のうちから一つずつ選べ。　器具A［①］　器具B［②］　器具C［③］

㋐　コニカルビーカー　㋑　メスフラスコ　㋒　ホールピペット　㋓　ビュレット

(2)　この実験で使用した３種の器具のうち，内壁が純水でぬれていても，酢酸水溶液の濃度の測定値に影響しないものはどれか。㋐～㋓のうちから一つ選べ。

㋐　器具A　㋑　器具B　㋒　器具C　㋓　なし

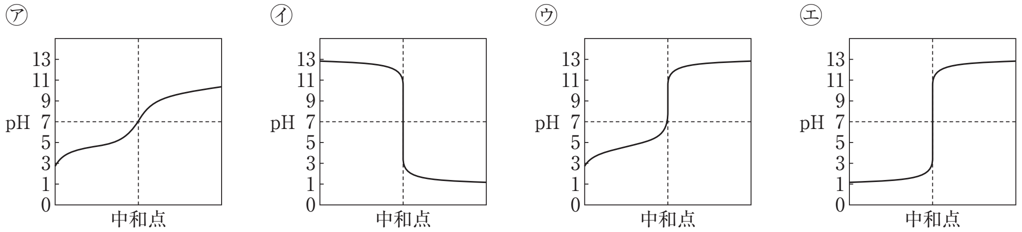
(3)　この酢酸水溶液のpHを測定したところ，pH＝3.0であった。この酢酸水溶液の水素イオン濃度$[H^+]$は何mol/Lか。最も適当な数値を㋐～㋓のうちから一つ選べ。

㋐　1.0×10^{-1}　㋑　1.0×10^{-2}　㋒　1.0×10^{-3}　㋓　1.0×10^{-13}

(4)　この中和反応に適する指示薬はどれか。㋐～㋓のうちから一つ選べ。ただし，(　　)内の値は各指示薬の変色域である。

㋐　メチルオレンジ(pH3.1～4.4)　㋑　メチルレッド(pH4.4～6.2)
㋒　ブロモチモールブルー(pH6.0～7.6)　㋓　フェノールフタレイン(pH8.0～9.8)

(5)　この滴定における滴定曲線は，どのようになるか。最も適当な図を㋐～㋓のうちから一つ選べ。



(6)　濃度未知の酢酸水溶液のモル濃度は何 mol/L か。最も適当な数値を㋐～㋓のうちから一つ選べ。

㋐　1.0×10^{0}　　㋑　1.0×10^{-1}　　㋒　1.0×10^{-2}　　㋓　1.0×10^{-3}

(7)　この濃度未知の酢酸水溶液 10.0 mL の中和滴定において，0.0800 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の代わりに，同じ濃度(0.0800 mol/L)の水酸化バリウム水溶液を用いた。このとき，水酸化バリウム水溶液は何 mL 必要か。最も適当な数値を㋐～㋓のうちから一つ選べ。

㋐　5.00　　㋑　6.25　　㋒　10.0　　㋓　12.5

第33講

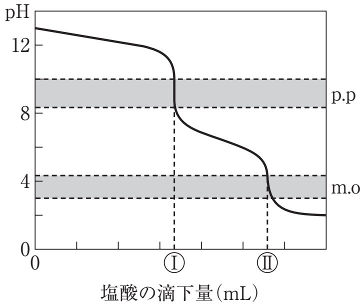
3　中和滴定

(5)　二段滴定

水酸化ナトリウムは空気中の二酸化炭素と中和反応を起こし，一部が炭酸ナトリウムに変化してしまう。この混合物中の水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムのそれぞれの量を求めるために利用されるのが二段滴定である。

Ⅰ（p.p で検出）
$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$
$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$

Ⅱ（m.o で検出）
$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow H_2O + CO_2 + NaCl$



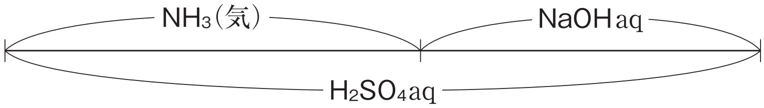
(6)　逆滴定

酸や塩基が気体の場合，通常の中和滴定の操作を行うことができない。そのときに行われるのが逆滴定である。

例：アンモニアNH_3の定量

NH_3を過剰の硫酸に通じて完全に吸収させた後，残った硫酸を水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。

逆滴定を行っても，中和点では酸のH^+と塩基のOH^-が一致しているため，中和の公式をそのまま利用して計算するとよい。



（m.o指示薬）

（NH_3のmol）×（価数）＋（NaOHのmol）×（価数）
＝（H_2SO_4のmol）×（価数）

第33講　演習問題

6　水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムを含んだ水溶液Ａがある。水溶液Ａ中のそれぞれの物質の濃度を求めるため，次の実験1を行った。また，確認のため，実験２も行った。

実験１　水溶液Ａ 30.0mLを三角フラスコに入れ，フェノールフタレイン試薬数滴を加えた。三角フラスコ内の溶液をかき混ぜながら，47.7mLの0.100mol/L塩酸を滴下したところ，変色した。滴定後の溶液にメチルオレンジ試薬を数滴加え，さらに17.1mLの0.100mol/Lの塩酸を滴下したところ，変色した。

実験２　水溶液A15.0mLを三角フラスコに入れ,これに塩化バリウム水溶液を加えたところ,白色沈殿が生じた。これ以上白色沈殿が生じなくなるまで塩化バリウム水溶液を加えた後，この沈殿をろ過し，ろ液にフェノールフタレイン試薬を数滴加えた。三角フラスコ内の溶液をよくかき混ぜながら変色が見られるまで0.300mol/Lの塩酸を滴下した。

問１　実験１で，塩酸を滴下しはじめてから一度目の変色が起こるまでに，炭酸ナトリウムはどのように変化したか。溶液中で起こる反応を化学反応式で示せ。

問２　水溶液Ａ中の水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの濃度(mol/L)を有効数字３桁でそれぞれ答えよ。

問３　実験２で，0.300mol/L塩酸の滴定量は何mLであったかを有効数字３桁で答えよ。

7　〔Ⅰ〕 次の文章を読み，問１～問３に答えよ。

塩化アンモニウムと水酸化カルシウムを混合，加熱して，アンモニアを発生させた。この発生したアンモニアを0.500mol/Lの硫酸水溶液100mLに完全に吸収させ，0.500mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。ただし，発生する気体はアンモニアのみであるとする。

問１　アンモニアの捕集法として適切なものを選び，その記号を記せ。

a　水上置換　　b　下方置換　　c　上方置換

問２　滴定において中和に要した水酸化ナトリウム水溶液の体積は100mLであった。発生したアンモニアの体積は標準状態(0℃，1.01×10^5Pa)で何Lかを求め，有効数字３桁で記せ。

問３　この実験における指示薬として最も適切なものを以下の中から選び,その記号を記せ。

a　メチルオレンジ　　b　ブロモチモールブルー　　c　フェノールフタレイン

第33講　確認テスト

1　［①］～［⑥］にあてはまる語句，数値として適切なものを選べ。ただし，H＝1.0, C＝12，O＝16，Na＝23とする。

水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合物を水に溶かして1.00×10^3 mLとした。この水溶液を20.0 mLとり，フェノールフタレインを指示薬として0.100 mol/Lの塩酸で滴定したところ，10.0 mL滴下した時点で水溶液の色は［①］から［②］へ変化した。ついで，この水溶液にメチルオレンジを加え，同様に0.100 mol/Lの塩酸を用いて滴定を続けたところ，5.00 mL滴下した時点で水溶液の色は［③］から［④］へ変化した。

以上の実験結果から，水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合物中に含まれる水酸化ナトリウムの質量は［⑤］mg，炭酸ナトリウムの質量は［⑥］mgとなる。

［①］の解答群：㋐　無色　㋑　赤色　㋒　赤褐色　㋓　黄色
［②］の解答群：㋐　無色　㋑　赤色　㋒　赤褐色　㋓　黄色
［③］の解答群：㋐　無色　㋑　赤色　㋒　赤褐色　㋓　黄色
［④］の解答群：㋐　無色　㋑　赤色　㋒　赤褐色　㋓　黄色
［⑤］の解答群：㋐　1.00　㋑　2.10　㋒　1.00×10^3　㋓　2.10×10^3
［⑥］の解答群：㋐　2.10　㋑　2.65　㋒　2.10×10^3　㋓　2.65×10^3

第34講　演習問題

7 〔Ⅱ〕 次の文を読み，以下の問いに答えよ。

飽和炭化水素であるシクロアルカンA 5.00×10^{-4} mol を完全燃焼させ，生成した気体を十分に乾燥させた。この気体を 1.00×10^{-1} mol/L の水酸化バリウム水溶液100.0mLに完全に吸収させたところ，沈殿物が生じた。十分に時間がたった後，この溶液の上澄み10.0mLをとり，5.00×10^{-2} mol/L の塩酸で滴定したところ，中和するのに32.0mLを要した。ただし，原子量はH＝1，C＝12，O＝16，Ba＝137とする。

問　シクロアルカンAの分子式を示せ。

〔Ⅲ〕 カルスト台地で多量に産出する石灰石の主成分は炭酸カルシウムであり，主にセメントの製造に利用されている。ある石灰石試料の純度を調べるため，次の操作1～操作3を行った。これに関する下の問いに答えよ。ただし，炭酸カルシウムの式量は100として計算せよ。

操作1　ある気体捕集容器中において，粉砕した石灰石試料2.8gに2mol/L硫酸100mLを加えると，無色透明な気体が発生した。この気体を0.250mol/L水酸化ナトリウム水溶液400mLに通し，完全に吸収させた。

操作2　上で得られた溶液をメスフラスコ中に洗い込み，水を加えて正確に500mLに希釈した。次に，ホールピペットを用いてこの水溶液の10.0mLを正確にコニカルビーカーにとり，フェノールフタレイン指示薬溶液を数滴加えて0.100mol/L塩酸で滴定した。塩酸をちょうど15.0mL加えたところで指示薬の赤色が消え，無色の溶液になった。

操作3　操作2で得られた溶液にメチルオレンジ指示薬溶液を数滴加えて同じ塩酸で滴定を続けると，さらに5.0mL加えたところで溶液が変色した。

問1　操作3の滴定の結果から，操作1で発生した気体の物質量は何molと計算されるか。最も近い値を次の(1)～(5)から選び，番号で答えよ。

(1)　2.0×10^{-3}　(2)　2.5×10^{-3}　(3)　2.5×10^{-2}　(4)　5.0×10^{-2}　(5)　1.0×10^{-1}

問2　この石灰石試料の純度(%)を有効数字2桁で答えよ。

第34講　確認テスト

1　濃度未知の硫酸アンモニウム水溶液15 mLに，過剰の濃水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した。発生した気体をすべて0.10 mol/Lの硫酸50 mLに吸収させた後，この硫酸水溶液を指示薬(A)を用いて0.10 mol/L水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ中和点まで40 mLを要した。この結果よりはじめの硫酸アンモニウム水溶液のモル濃度は(B)mol/Lであることがわかった。次のうち正しいA，Bの組み合わせはどれか。

㋐　A：フェノールフタレイン　B：0.20　　㋑　A：メチルオレンジ　B：0.20
㋒　A：メチルオレンジ　B：0.40　　㋓　A：フェノールフタレイン　B：0.40

2　化合物Ａは，RCH(NH$_2$)COOH(ただしRはアルキル基)で表される。化合物Ａ 46.8 mgを完全に分解し，すべての窒素分をアンモニアに変化させ，生じたアンモニアを0.05 mol/Lの硫酸30.0 mLに吸収させた。この溶液を0.1 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ，中和するのに26.0 mLが必要であった。化合物Ａの分子量はどれか。

㋐　103　　㋑　117　　㋒　131　　㋓　145

第35講

4　弱酸(弱塩基)を使用する中和と平衡

弱酸(弱塩基)は電離が可逆であるため，平衡を考えていくことになる。弱酸(弱塩基)を使用する中和では，中和滴定前，中和点前，中和点の3種の平衡に注目する。それぞれの点で，どのような平衡が成立するのか，どのような公式が成立するのか，しっかりみていこう。

(1)　弱酸(弱塩基)の電離平衡

弱酸HXについて考える。

$$\mathrm{HX} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{H^+} + \mathrm{X^-}$$

この可逆反応の平衡定数は

$$K = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{X^-}]}{[\mathrm{HX}][\mathrm{H_2O}]}$$

となり，$[\mathrm{H_2O}]$は一定とみなせるため，

$$K[\mathrm{H_2O}] = K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{X^-}]}{[\mathrm{HX}]}$$

と表すことができる。これを弱酸の電離定数という。

この弱酸の電離度をαとおくと，電離定数のK_aは，

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{X^-}]}{[\mathrm{HX}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

	HX	⇄ H⁺	+ X⁻	(mol/L)
㊒前	C	0	0	
量	$-C\alpha$	$+C\alpha$	$+C\alpha$	
後	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$	

となる。

αが1に比べて極めて小さいとき，$1-\alpha \fallingdotseq 1$とみなせるため，

$$K_\mathrm{a} = C\alpha^2$$

となる。

これにより，

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_\mathrm{a}}{C}} \qquad [\mathrm{H^+}] = \sqrt{CK_\mathrm{a}}$$

が成立する。

第35講　演習問題

8

〔Ⅰ〕 次の文章を読んで，［ア］～［ウ］に適した式を，［エ］～［ク］に適した数値を有効数字２桁で答えよ。なお，必要であれば，$\sqrt{1.6}=1.3$，$\log 1.6=0.20$，$\sqrt{10}=3.2$を用いよ。

酢酸を水に溶解すると酢酸分子の一部は電離して，(1)式のように電離平衡の状態となる。

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \quad \cdots\cdots(1)$$

一般に電離平衡にある，濃度C(mol/L)の酢酸水溶液において，K_aを酢酸の電離定数，αを酢酸の電離度とすると，

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \cdots\cdots(2)$$

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]+[CH_3COO^-]} \quad \cdots\cdots(3)$$

が成り立つ。この状態における酢酸イオンと水素イオンの濃度をCおよびαを用いて表すと，いずれも［ア］(mol/L)となる。また，電離度αが１に比べて非常に小さい場合，αと$[H^+]$をCとK_aで表すと次のようになる。

$\alpha=$［イ］，$[H^+]=$［ウ］(mol/L)

いま，25℃で$K_a=1.6\times10^{-5}$(mol/L)とするとき，1.6×10^{-1}mol/L 酢酸水溶液におけるαの値は［エ］，$[H^+]$の値は［オ］(mol/L)となる。また，25℃でこの1.6×10^{-1}mol/L 酢酸水溶液を10倍に希釈したとき，薄める前と比較するとK_aは［カ］倍，αは［キ］倍，および$[H^+]$は［ク］倍となる。

〔Ⅱ〕 硫黄酸化物のような酸性大気汚染物質が存在しなくても，大気中には二酸化炭素が存在するため，雨水は酸性となる。そこで，大気中の二酸化炭素が溶けて平衡状態にある雨水の水素イオン濃度よりも高濃度の水素イオンを含む雨を一般に酸性雨と呼ぶ。25°Cにおいて，この酸性雨の目安となる水素イオン濃度を，次の(1)と(2)の手順に従って求めよ。

ただし，大気中の二酸化炭素濃度は0.038体積％，25°Cにおける二酸化炭素の水への溶解度（気体の分圧が1.0×10^5Paの時の，水１Lに溶ける気体の物質量）は3.4×10^{-2}mol/Lであり，ヘンリーの法則が成り立つものとする。水に溶けた二酸化炭素は一部が水と反応して弱酸として働き，次のような電離平衡が成り立つ。$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$

その電離定数は4.3×10^{-7}mol/Lである。また，与えられた条件ではHCO_3^-の電離は無視できる。

(1) 水に溶けた二酸化炭素の濃度(mol/L)を求め，有効数字２桁で答えよ。

(2) 大気中の二酸化炭素が溶けた水の水素イオン濃度(mol/L)を求め，有効数字2桁で答えよ。

〔Ⅲ〕

問ｉ　硫酸は，水溶液中で下式のように2段階で電離する。

$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-$　(1)

$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$　(2)

H^+の濃度$[H^+]$を，HSO_4^-の濃度$[HSO_4^-]$とSO_4^{2-}の濃度$[SO_4^{2-}]$を用いて表せ。ただし，H^+，HSO_4^-，SO_4^{2-}以外のイオンの濃度は十分に低く，無視できるものとする。

問ⅱ　(1)式の電離が完全に起こり，(2)式の電離定数が1.00×10^{-2} mol/Lであるとき，0.100 mol/Lの希硫酸中でのH^+，HSO_4^-，SO_4^{2-}の各イオンの濃度はいくらか。解答は小数点以下第3位を四捨五入して，下の形式により示せ。必要ならば，$\sqrt{1.61}=1.27$を用いよ。

$[H^+]$　0.□□mol/L　$[HSO_4^-]$　0.□□mol/L　$[SO_4^{2-}]$　0.□□mol/L

第35講　確認テスト

1　25℃における0.50 mol/Lのギ酸水溶液のpHはいくらになるか。次の㋐～㋓の中から最も近い値を一つ選べ。ただし，25℃におけるギ酸の電離定数K_aを2.8×10^{-4} mol/Lとし，$\log_{10} 1.4 = 0.15$とする。

㋐　1.9　　㋑　2.8　　㋒　5.7　　㋓　7.6

2　濃度が0.10 mol/Lの希硫酸の水素イオン濃度(mol/L)として最も近い値はどれか。次の㋐～㋓の中から一つ選べ。ただし，硫酸は次のように電離し，その第2段の電離定数は1.0×10^{-2} mol/Lとする。

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^- \qquad HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

㋐　8.0×10^{-2}　　㋑　9.0×10^{-2}　　㋒　1.1×10^{-1}　　㋓　1.2×10^{-1}

第36講

4　弱酸(弱塩基)を使用する中和と平衡

(2)　緩衝溶液

弱酸HAに強塩基NaOHを滴下していく中和滴定で考える。

中和点前のコニカルビーカーの中は，未反応の弱酸HAと中和反応して生成した塩NaAの混合溶液である。

このような，弱酸とその塩の混合溶液または弱塩基とその塩の混合溶液は緩衝溶液とよばれる。それは，少量の酸や塩基を加えてもpHがほぼ一定に保たれる性質(緩衝作用)をもつからである。

C_a mol/Lの弱酸HAと C_S mol/Lの塩NaAの混合溶液を考える。

塩は水中で完全電離しているため，混合溶液中にはA^-イオンが多数存在しており，弱酸の電離が抑制された状態になっている。

よって$[HA] \fallingdotseq C_a$，$[A^-] \fallingdotseq C_S$の近似が成立し，

弱酸の電離定数K_aは

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \fallingdotseq \frac{[H^+]C_S}{C_a}$$

となるため，水素イオンの濃度は

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

となる。

$$\begin{array}{cccccc} NaA & \longrightarrow & Na^+ & + & A^- \\ (C_s) & & C_s & & C_s \\ HA & \rightleftarrows & H^+ & + & A^- \\ C_a - x & & x & & x \end{array}$$

(単位：mol/L)

緩衝溶液に少量の酸や塩基を加えても，pHがほぼ一定に保たれるのは，

H^+を加えると

$$A^- + H^+ \longrightarrow HA$$

OH^-を加えると

$$HA + OH^- \longrightarrow H_2O + A^-$$

が起こり，溶液中のH^+やOH^-の濃度はほとんど変化しないためである。

第36講　演習問題

9

〔Ⅰ〕 以下の問いに答えよ。ただし，安息香酸の電離定数 K_a は 6.5×10^{-5} mol/L とし，必要であれば次の数値を用いよ。$\log_{10} 6.5 = 0.81$，$\log_{10} 2 = 0.30$

(1) 0.010 mol/L の安息香酸カリウム水溶液 50 mL と 0.020 mol/L の安息香酸水溶液 50 mL を混合した水溶液をつくった。この混合水溶液の pH の値を有効数字２桁で求めよ。

(2) この混合水溶液に，0.50 mol/L の水酸化カリウム水溶液を 1.0 mL 加えた。そのとき pH の値を有効数字２桁で求めよ。

(3) (1)の混合水溶液が示したのと同様の性質を持つものをすべて選べ。

① 血液　② 蒸留水　③ 水道水　④ 食塩水　⑤ エタノール

⑥ セッケン水　⑦ デンプン水溶液　⑧ グルコース水溶液

⑨ 硫酸と硫酸ナトリウムの混合水溶液

⑩ アンモニアと塩化アンモニウムの混合水溶液

〔Ⅱ〕 次の文章を読んで設問に答えよ。

リン酸は水に溶かすと次に示すように段階的に電離をする。

(1) $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$　　$K_1 = 7.6 \times 10^{-3}$ mol/L

(2) $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$　　$K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$ mol/L

(3) $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$　　$K_3 = 2.5 \times 10^{-13}$ mol/L

ここで，K_1，K_2，K_3 はそれぞれの反応の25℃における平衡定数（電離定数）である。水素イオン濃度に対して水素イオン指数を $\mathrm{pH} = -\log_{10}[H^+]$ と定義したように，平衡定数に関しても $\mathrm{p}K = -\log_{10} K$ と定義すると，$\mathrm{p}K_1 = 2.1$，$\mathrm{p}K_2 = 7.2$，$\mathrm{p}K_3 = 12.6$ になる。

中性付近においては，$[H_2PO_4^-]$ や $[HPO_4^{2-}]$ に比べて，$[H_3PO_4]$ や $[PO_4^{3-}]$ は低いので，３つの電離平衡の中で(2)の寄与だけを考えることができる。

(2)の平衡の式 $\dfrac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = K_2$ の両辺を対数に変換して，

$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_2 + \log_{10}($　ハ　$)$

と表される。この式から $[HPO_4^{2-}] = [H_2PO_4^-]$ のとき，pH は（　ニ　）であることがわかる。

問１　空欄ハ，ニを埋めよ。ニは数値で答えよ。

問２　0.10 mol/L NaH_2PO_4 水溶液 1.0 L に NaOH を加えて pH＝7.2 の溶液をつくりたい。何 g の NaOH が必要か。有効数字２桁で求めよ。

問３　0.10 mol/L NaH_2PO_4 水溶液 1.0 L に NaOH を加えて pH＝8.0 の溶液をつくった。この水溶液中に最も多く含まれるイオンは何か。以下の中から一つ選べ。
水のイオン積は $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ $(\mathrm{mol/L})^2$ である。Na^+ を除いて考えよ。

A．$H_2PO_4^-$　B．HPO_4^{2-}　C．PO_4^{3-}　D．H^+　E．OH^-

第36講　確認テスト

1　次の操作を行ったとき，生成する溶液が緩衝作用を示さないものはどれか。次の㋐～㋓から一つ選べ。

㋐　アンモニアと塩化アンモニウムの混合水溶液に少量の塩酸を加えた。
㋑　ギ酸とギ酸ナトリウムの混合水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。
㋒　硫酸水素ナトリウムと硫酸ナトリウムの混合水溶液に少量の塩酸を加えた。
㋓　炭酸と炭酸水素ナトリウムの混合水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。

2　酢酸 4.0×10^{-2} mol/L と酢酸ナトリウム 4.0×10^{-2} mol/L を各々500 mLずつ混合して1.0 Lの溶液としたとき，pHは【A】となる。この溶液に5.0 mol/Lの塩酸2.0 mLを加えるとpHは【B】となる。【A】および【B】に最も近い数値の組み合わせは右の㋐～㋓のうちのどれか。ただし，酢酸の電離定数は 2.8×10^{-5} mol/L，$\log 2.8 = 0.45$，$\log 3 = 0.47$ とする。

	【A】	【B】
㋐	4.4	3.9
㋑	4.4	4.0
㋒	4.6	4.1
㋓	4.6	4.3

第37講

4　弱酸（弱塩基）を使用する中和と平衡

⑶　塩の加水分解平衡

弱酸HAに強塩基NaOHを滴下していく中和滴定で考える。

中和点では，弱酸は全て反応して塩NaAに変化している。よって中和点ではNaA水溶液になっている。

塩で学んだように（→2(3)）弱酸由来の塩は加水分解を起こしている。

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$$

このとき，平衡定数Kは

$$K = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

となる。水の濃度は一定とみなすことができるため，

$$K[H_2O] = \underset{\text{加水分解定数}}{K_h} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

加水分解度をhとおくと

	A^-	+ H_2O	⇄ HA	+ OH^- (mol/L)
㊒前	C	—	0	0
量	$-Ch$		$+Ch$	$+Ch$
後	$C(1-h)$		Ch	Ch

$$K_h = \frac{Ch \cdot Ch}{C(1-h)} = \frac{Ch^2}{1-h} \fallingdotseq Ch^2$$

となる。（通常hは1に比べて極めて小さいため，近似してよい）

また，

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

となるため，

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{CK_w}{K_a}}$$

となる。

☆　酸や塩基の平衡は入試で大きな差になる一つである。公式をすらすら使えるように練習しておこう。

第37講　演習問題

10

〔Ⅰ〕 次の文章を読み，問1～問5に答えよ。ただし，$\log_{10}2 = 0.30$，$\log_{10}3 = 0.47$とする。

酢酸に水を加えて，モル濃度c(mol/L)になるように調製した。酢酸は，水溶液中で電離し，次のような平衡が成立する。$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$

平衡状態での各成分のモル濃度を$[CH_3COOH]$，$[CH_3COO^-]$，$[H^+]$とすると，酢酸の電離定数K_aは［ア］となる。電離度をαとすると，cとαを用いて，$[CH_3COOH]=$［イ］(mol/L)，$[CH_3COO^-]=$［ウ］(mol/L)，$[H^+]=$［エ］，$K_a=$［オ］(mol/L)となる。酢酸は弱酸なので，電離度αは1よりも非常に小さく，$K_a=$［カ］(mol/L)と近似される。

次に，この酢酸水溶液10 mLに指示薬フェノールフタレイン溶液を2～3滴加え，0.20 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。水酸化ナトリウム水溶液15 mLを滴下したところ，水溶液が赤く変色した。

問1　［ア］～［カ］に入る適切な式を記入せよ。

問2　酢酸水溶液のモル濃度を求めよ。

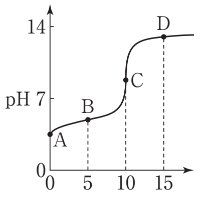
問3　電離度$\alpha = 1.00 \times 10^{-2}$として，電離定数$K_a$の値を有効数字2桁で求めよ。

問4　滴定前の酢酸水溶液のpHを有効数字2桁で求めよ。

問5　中和点におけるpHを有効数字2桁で求めよ。
　　ただし，水のイオン積$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$(mol/L)^{2}とする。

〔Ⅱ〕 次の文章を読んで，後の問いに答えよ。必要であれば，次の値を用いよ。$\sqrt{2.8} = 1.7$，$\log 2.8 = 0.45$，$\log 1.7 = 0.23$，$\log 2.0 = 0.30$

右図は，0.10 mol/L酢酸水溶液10 mLに0.10 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を滴下し，pHを測定した結果である。この実験条件下での酢酸の電離定数K_aを2.8×10^{-5} mol/Lとする。全て有効数字2桁で答えよ。



問1　点A(0.10 mol/L酢酸水溶液)のpHを答えよ。ただし，このときの酢酸の電離度は1に比べて非常に小さいものとする。

問2　点BのpHを答えよ。

問3　点CのpHを答えよ。

問4　点DのpHを答えよ。

〔Ⅲ〕 生物の細胞内では，さまざまな化合物の緩衝作用により，pHが中性付近に保たれている。リン酸二水素塩とリン酸一水素塩の組み合わせもその一例である。以下では，これらのリン酸塩の25°Cにおける電離平衡と緩衝作用について考えよう。リン酸は水中で次のように3段階で電離する。

$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$　(1)　$K_1 = 7.5\times10^{-3}\,\text{mol/L}$

$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$　(2)　$K_2 = 6.2\times10^{-8}\,\text{mol/L}$

$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$　(3)　$K_3 = 2.1\times10^{-13}\,\text{mol/L}$

K_1，K_2，K_3はそれぞれ(1)，(2)，(3)式の平衡定数である。また，水のイオン積をK_w（$=1.0\times10^{-14}\,(\text{mol/L})^2$）とする。

はじめに，0.10 mol/LのNaH_2PO_4水溶液の平衡について考える。この塩は水中で完全に電離する。生じた$H_2PO_4^-$イオンに関しては，(2)式の平衡の他に次の平衡が存在する。

$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^-$　(4)

この平衡において，水のモル濃度$[H_2O]$（mol/L）は一定とみなせるため，(4)式の平衡定数K_4は，$H_2PO_4^-$，H_3PO_4，OH^-のモル濃度を用いて，

$$K_4 = \frac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-]} = \boxed{\text{A}}$$

と表される。K_2とK_4の値の比較から，この水溶液は［ア］性を示すことがわかる。

次に，0.10 mol/LのNa_2HPO_4水溶液の平衡について考える。この塩も水中で完全に電離する。ここで生じたHPO_4^{2-}イオンに関しても，(3)式の平衡の他に次の平衡が存在する。

$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^-$　(5)

(5)式の平衡定数K_5は，

$$K_5 = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \boxed{\text{B}}$$

と表される。K_3とK_5の値の比較から，この水溶液は［イ］性を示すことがわかる。

問　［ア］［イ］にあてはまる語句，［A］［B］にあてはまる数式をK_1，K_2，K_3，K_wを用いて記せ。

第37講　確認テスト

1　アンモニア水溶液中では次の電離平衡反応の式が成り立ち，その平衡定数は $K_b = 4.0 \times 10^{-5}$ mol/L とする。

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

ただし，水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (mol/L)^2 とする。

0.10 mol/L 塩化アンモニウム水溶液の pH として，最も近い数値はいくつか。次の㋐～㋓から一つ選べ。

㋐　5.0　　㋑　5.3　　㋒　5.8　　㋓　6.3

2　1の加水分解反応を示す塩に関する正しい記述を，次の㋐～㋓から一つ選べ。

㋐　塩の加水分解で生成する弱塩基の塩基性が弱いほど，塩の加水分解度は大きくなり，塩の水溶液の水素イオン濃度は高くなる。

㋑　塩の加水分解で生成する弱塩基の塩基性が弱いほど，塩の加水分解度は大きくなり，塩の水溶液の水素イオン濃度は低くなる。

㋒　塩の加水分解で生成する弱塩基の塩基性が弱いほど，塩の加水分解度は小さくなり，塩の水溶液の水素イオン濃度は高くなる。

㋓　塩の加水分解で生成する弱塩基の塩基性が弱いほど，塩の加水分解度は小さくなり，塩の水溶液の水素イオン濃度は低くなる。

第38講　演習問題

11　次の文章を読んで，以下の問いに答えなさい。

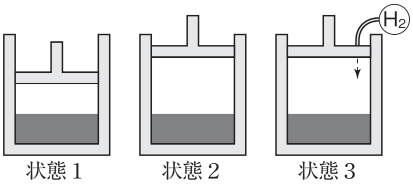


図　各状態の概略

体積を自由に変えることができる容器に，水2.00Lを入れて，気体の二酸化炭素(CO_2)を封入した。容器内の物質の温度は常に27℃に保たれている。圧力を2.77×10^5Paに保つと気体の体積は2.00Lとなり，CO_2の飽和水溶液ができた(図の状態１)。次に，ピストンを速やかに引き上げて，気体の体積を２倍(4.00L)にすると，液体から小さな気泡が発生し，CO_2の圧力は一定となった(図の状態２)。状態２のピストンの位置を保って圧力が2.77×10^5Paになるまで気体水素を注入した(図の状態３)。

容器中では次式の化学平衡が存在する。

CO_2(気体) $\rightleftarrows$ CO_2(水溶液)　(A)　　$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$　(B)

$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-$　(C)　　$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}$　(D)

(B)～(D)は水溶液中の平衡反応である。(A)～(D)以外の化学平衡は考慮しない。また，水の分圧も考慮しない。(B)の平衡時の濃度比K_B，および，(C)と(D)の電離定数K_CとK_Dはそれぞれ次の値とする。

$$K_B = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} = 1.70\times10^{-3} \qquad K_C = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 7.10\times10^{-7}\text{(mol/L)}$$

$$K_D = \frac{[H_3O^+]^-[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 1.35\times10^{-10}\text{(mol/L)}$$

[X]は溶液中の化学種Xのモル濃度(mol/L)である。ヘンリーの法則，およびドルトンの分圧の法則が成立するものとする。また，気体定数は8.31×10^3Pa･L/(mol･K)とする。

問１　状態１において，気体として存在するCO_2の物質量を有効数字３桁で答えなさい。

問２　$[CO_2]$，$[H_2CO_3]$，$[HCO_3^-]$，$[CO_3^{2-}]$の記号を使い，状態１の溶液中に存在するH_3O^+のモル濃度$[H_3O^+]$を求めなさい。また，初めに封入したCO_2のうち，状態１に至るまでに気相中から水中へ移動したCO_2の物質量W(mol)を書き表しなさい。

問３　1Lの水に溶け込むCO_2の総量は，温度27℃，圧力1.01×10^5Paのとき，3.03×10^{-2}molである。問２のW(mol)を有効数字３桁で答えなさい。

問4　状態1の[H_3O^+]を計算するために以下のような近似を考える。文章の空欄(ア)～(ウ)を適切な整数で埋め，空欄(エ)を濃度記号[X]を使った式で埋めなさい。

本問の条件ではHCO_3^-はほとんど電離しないので，[CO_3^{2-}]＝0と近似することができ，[HCO_3^-]に対して次式を得る。

[HCO_3^-]＝［(ア)］×[H_3O^+]＋［(イ)］×[CO_2]＋［(ウ)］×[H_2CO_3]

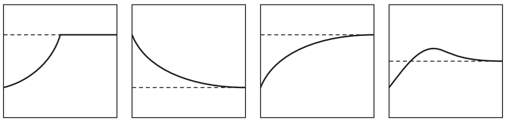
また，[HCO_3^-]≪[H_2CO_3]であると仮定できるので，問2で求めたWの式から[HCO_3^-]を消去して次式を得る。W(mol)＝［(エ)］(mol/L)×2(L)

問5　問2と問3と問4を使って，状態1の[H_3O^+]を計算しなさい。有効数字2桁で答えなさい。

問6　状態1から状態2へ変化する際に発生した気体CO_2の物質量を計算しなさい。有効数字2桁で答えなさい。ただし，水に溶けたCO_2の大部分はCO_2(水溶液)の状態にあるので，反応(A)の変化だけを考慮しなさい。

問7　状態2における反応(B)の正反応と逆反応の反応速度v_+およびv_-は，それぞれ，CO_2(水溶液)の濃度[CO_2]とH_2CO_3の濃度[H_2CO_3]に比例するので，$v_+ = a$[CO_2]，$v_- = b$[H_2CO_3]と表すことができる。$a = 0.051\text{s}^{-1}$のときbを計算しなさい。有効数字2桁で答えなさい。

問8　状態2を状態1に速やかに変化させた。H_2CO_3濃度の時間変化を表す最も適切なグラフを右の(a)～(d)から選びなさい。グラフの縦軸は[H_2CO_3]，横軸は時間である。ただし，(B)の反応が全体の反応速度を決めている。



(a)　(b)　(c)　(d)

問9　状態2に比べて，状態3の溶液のpHは，(a)　増加する，(b)　減少する，(c)　変化しない，のいずれであるか。H_2の溶解度は無視する。

12　溶質の抽出に関する次の文章を読んで，問(1)〜(4)に答えよ。計算問題は有効数字２桁で答えよ。

水とベンゼンは，互いに溶け合わずに２液層に分離する。この２つの液体に溶質Ａが溶ける場合，溶質Ａが両液層中で同じ分子として存在するならば，一定の温度では両液層に溶ける溶質の濃度の比 $\dfrac{c_2}{c_1}=K$（分配係数）は一定となる。

ここで，c_1，c_2 は，それぞれ水層とベンゼン層における溶質Ａの濃度である。水100 mLに1.00 gの溶質Ａを溶かし，これを水溶液Ｘとする。

実験１　水溶液Ｘが入った分液漏斗に，ベンゼン100 mLを加えてよく振り混ぜ，25℃で静置したところ，溶質Ａの0.75 gが水層からベンゼン層へ移った。

実験２　別の分液漏斗に水溶液Ｘを入れ，ベンゼン50 mLを加えてよく振り混ぜ，25℃で静置した後，ベンゼン層と水層とを分けた。再び分液漏斗を用いて，この分けた水溶液に新たに50 mLのベンゼンを加えてよく振り混ぜ，25℃で静置した後，ベンゼン層と水層とを分けた。この操作により，合計aグラムの溶質Ａが水層からベンゼン層へ移った。

(1)　実験１の結果を用いて，水層の濃度 c_1 とベンゼン層の濃度 c_2 を溶質(g)/溶媒(1 mL)の単位で表し，分配係数 K を求めよ。

(2)　実験２における全抽出量aを求めよ。

(3)　実験１と実験２の比較からいえることは何か。

(4)　25℃で水溶液Ｘから溶質Ａを抽出するのに，100 mLのベンゼンを n 等分して n 回の抽出操作を行うとき，m 回目（$m \leqq n$）の抽出によってベンゼン層に移る溶質Ａの質量を x_m グラム，m 回目（$m \leqq n$）の抽出後に水層に残っている溶質Ａの質量を x_m' グラムとする。

(i)　$n \geqq 3$ のとき，１回目の x_1，x_1' と２回目の x_2，x_2' を K と n を用いた式で表せ。

(ii)　(i)で求めた式からの類推により，m 回目の x_m, x_m' を K と n と m を用いた式で表せ。（ヒント：必要があれば，3回目の x_3，x_3' の式も導いて考えよ。）

(iii)　n 回の抽出操作によって，水層からベンゼン層へ移る溶質Ａの全量を K と n を用いた式で表せ。

第38講　確認テスト

1　次の文章を読み，［A］～［F］にあてはまる最も適した答えをそれぞれ解答群から選べ。気体はすべて理想気体として取り扱うものとし，[x]はxのモル濃度を表すものとする。

大気中に放置された純水は二酸化炭素を吸収し，酸性になる。純水の温度を25℃，大気圧を1.0×10^5Pa，標準状態(0℃，1.0×10^5Pa)における気体1molの体積を22.4Lとして以下の問いに答えよ。

問　分圧1.0×10^5Paの二酸化炭素は，標準状態(0℃，1.0×10^5Pa)に換算して25℃の純水1Lに0.75L溶解する。大気中の二酸化炭素の体積百分率を0.036%とすると，大気中の二酸化炭素の分圧は［A］Paである。二酸化炭素の溶解はヘンリーの法則に従うものとすると，大気中において純水に溶解した二酸化炭素の濃度は［B］$\times10^{-5}$mol/Lとなる。

Aの解答群　㋐　3.6　㋑　7.2　㋒　36　㋓　72

Bの解答群　㋐　0.6　㋑　1.2　㋒　1.8　㋓　2.4

次に水中に溶解した二酸化炭素の反応を考える。水中に溶解した二酸化炭素の一部は水と反応し炭酸(H_2CO_3)となる。さらに電離することで下の①式および②式に示すように炭酸水素イオン(HCO_3^-)および炭酸イオン(CO_3^{2-})を生じる。

$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$　……①

$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$　……②

①式，②式それぞれの電離定数をK_1, K_2とすると，K_1, K_2の値はそれぞれ4.8×10^{-7}mol/L，5.0×10^{-11}mol/Lである。このときK_2はK_1に比べて非常に小さいので，②式による電離の効果を無視して①式のみからこの水溶液のpHを求めてみる。水中に溶けた二酸化炭素が全て炭酸になったと仮定して，その濃度をC(mol/L)，電離度をαとすると，平衡に達したときの電離度αに関する二次方程式は［C］のように表せる。

Cの解答群　㋐　$C\alpha^2+K_1\alpha-K_1=0$　㋑　$C\alpha^2-K_1\alpha+K_1=0$
　　　　　　㋒　$C\alpha^2+2K_1\alpha-K_1=0$　㋓　$C\alpha^2-2K_1\alpha+K_1=0$

次に，［B］で求めた値とK_1の値をそれぞれ有効数字２桁で［C］の方程式に代入しαについて解くと，電離度αはおよそ［D］と求まる。したがってこの水溶液のpHの値はおよそ［E］となる。なお必要であれば以下に示すlogの値を用いよ。

X	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
$\log X$	0.30	0.32	0.34	0.36	0.38	0.40	0.41

Dの解答群　㋐　0.06　㋑　0.12　㋒　0.18　㋓　0.24

Eの解答群　㋐　4.7　㋑　5.2　㋒　5.7　㋓　6.2

雨水は，[E]で求めたpHよりも強い酸性を示すことがある。このような雨は酸性雨とよばれ，環境への影響が懸念されている。二酸化炭素以外で，その水溶液が酸性になる物質の例を以下の解答群から一つ選び[F]として答えよ。

Fの解答群　㋐　Na_2O　㋑　CaO　㋒　CuO　㋓　SO_2

第９章　　酸化還元

第39講

酸化還元は電子が移動する反応だが，移動する電子は化学反応式上では見えない。そこが酸化還元反応の難しい点である。よって電子の移動を捉えるために，酸化数や半反応式を用いたり,代表的な酸化剤還元剤を知っておく必要がある。必要な知識をきちんと頭に入れて，問題演習に取り組まなくてはならない。

⑴　定義

	電子	酸素原子	水素原子	酸化数
酸化	失う	得る	失う	増加
還元	得る	失う	得る	減少

⑵　酸化数

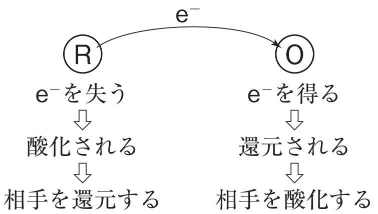
実質的な電荷である。求め方は，電子式を書き，電気陰性度の大きい元素の方へ電子を帰属させていく。

例	H ⇆ H	H ⁞ Cl	Na ⁞ H
	($\chi_H = \chi_H$)	($\chi_H < \chi_{Cl}$)	($\chi_{Na} < \chi_H$)
酸化数	0　　0	+1　−1	+1　−1

判断法（有機化合物などには使えないので注意）

- ・単体は０
- ・化合物は酸化数の総和が０
- ・イオンは酸化数の総和が価数と一致
- ・水素原子→＋１（金属の水素化合物の場合：水素原子は－１）
- ・酸素原子→－２（過酸化物の場合：酸素原子は－１）
- ・アルカリ金属→＋１，２族→＋２，ハロゲン→－１

⑶　酸化剤・還元剤



- 酸化剤Ⓞ：相手を酸化する物質（自身は還元される）
- 還元剤Ⓡ：相手を還元する物質（自身は酸化される）

※代表的な酸化剤

過マンガン酸カリウム（酸性下）	MnO_4^-（赤紫色）	⟶	Mn^{2+}（無色）
過マンガン酸カリウム（塩基性下）	MnO_4^-	⟶	MnO_2
二クロム酸カリウム	$Cr_2O_7^{2-}$（橙色）	⟶	Cr^{3+}（緑色）
濃硝酸	HNO_3	⟶	NO_2
希硝酸	HNO_3	⟶	NO
熱濃硫酸	H_2SO_4	⟶	SO_2
ハロゲン単体	X_2	⟶	X^-
過酸化水素	H_2O_2	⟶	H_2O
二酸化硫黄	SO_2	⟶	S
オゾン	O_3	⟶	O_2

※代表的な還元剤

金属の単体（M）	M	⟶	M^{n+}
硫化水素	H_2S	⟶	S
シュウ酸	$H_2C_2O_4$	⟶	CO_2
二酸化硫黄	SO_2	⟶	SO_4^{2-}
過酸化水素	H_2O_2	⟶	O_2
ハロゲン化物イオン（X^-）	X^-	⟶	X_2
塩化スズ（Ⅱ）	Sn^{2+}	⟶	Sn^{4+}
硫酸鉄（Ⅱ）	Fe^{2+}	⟶	Fe^{3+}
水素	H_2	⟶	H^+
チオ硫酸ナトリウム	$S_2O_3^{2-}$	⟶	$S_4O_6^{2-}$

※酸化剤にも還元剤にもなるもの

過酸化水素，二酸化硫黄

第39講　演習問題

1

〔Ⅰ〕 下線をつけた原子の酸化数の総和はいくらか。

$H_2\underline{C}_2O_4$，$\underline{H}_2O_2$，$H\underline{Cl}O_2$，$\underline{C}H_4$，$\underline{N}H_3$，$\underline{Na}H$

㋐　−2　　㋑　−1　　㋒　0　　㋓　1　　㋔　2

〔Ⅱ〕 次の化合物の下線をつけた原子の酸化数はいくらか答えよ。

①　$\underline{O}F_2$　　②　$\underline{C}_2H_5OH$

2

〔Ⅰ〕 ａ～ｃの反応で，(　)内に示す元素は酸化されるか，還元されるか。酸化，還元の組み合わせ(ａ，ｂ，ｃの順)として正しいものはどれか。

ａ　希硫酸に過マンガン酸カリウムを溶かし，さらに過酸化水素水を加える。(Mn)

ｂ　ヨウ化カリウムの水溶液に過酸化水素水を加える。(O)

ｃ　銅に濃硫酸を加えて加熱する。(Cu)

①　酸化，酸化，酸化　　②　酸化，酸化，還元　　③　酸化，還元，酸化

④　還元，酸化，酸化　　⑤　酸化，還元，還元　　⑥　還元，酸化，還元

⑦　還元，還元，酸化　　⑧　還元，還元，還元

〔Ⅱ〕 次の反応式でH_2O_2が還元剤として作用しているものはどれか。

Ａ：$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2 + 8H_2O$

Ｂ：$2KI + H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$

Ｃ：$2FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$

Ｄ：$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3H_2O_2 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3O_2 + 7H_2O$

㋐　Ａのみ　　㋑　Ｂのみ　　㋒　Ｃのみ　　㋓　ＢとＣ　　㋔　ＡとＤ

第39講　確認テスト

1　次の反応式ａ～ｅのうち，下線部の原子の酸化数の変化が最も大きいものと小さいものの組み合わせとして適当なものはどれか。下の㋐～㋓から一つ選べ。

ａ　$2\underline{K} + 2H_2O \longrightarrow 2\underline{K}OH + H_2$　　ｂ　$2\underline{F}_2 + 2H_2O \longrightarrow 4H\underline{F} + O_2$

ｃ　$2\underline{Al} + Fe_2O_3 \longrightarrow \underline{Al}_2O_3 + 2Fe$　　ｄ　$\underline{S}O_2 + 2H_2S \longrightarrow 2H_2O + 3\underline{S}$

ｅ　$3Cu + 8H\underline{N}O_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2\underline{N}O + 4H_2O$

	大きいもの	小さいもの
㋐	ｄ	ａとｂ
㋑	ｄとｅ	ａ
㋒	ｅ	ａとｂ
㋓	ｄとｅ	ａ

2　次の記述ａ～ｄのうち，正しいものの組み合わせはどれか。下の㋐～㋓から一つ選べ。

ａ　硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液に二酸化硫黄を通じると，過マンガン酸カリウムは酸化される。

ｂ　硫化水素水に二酸化硫黄を通じると，硫化水素は酸化される。

ｃ　過酸化水素水に酸化マンガン(Ⅳ)を加えると，酸化マンガン(Ⅳ)は還元される。

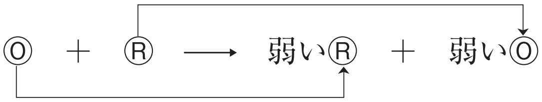
ｄ　硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液に過酸化水素水を加えると，二クロム酸カリウムは還元される。

㋐　ａとｄ　　㋑　ｂとｃ　　㋒　ｂとｄ　　㋓　ｃとｄ

第40講

⑷　酸化還元反応

酸化剤と還元剤の反応が酸化還元反応であり，酸化と還元は必ず同時に起こる。
酸化剤は電子を得るため，反応後は弱い還元剤になり，還元剤は電子を失うため，反応後は弱い酸化剤になる。



a　判断

酸化還元反応は，化学反応式を見ても電子の授受はわからないため，判断しにくい。電子の授受を捉えるには，酸化数を調べるとよいが，それでは時間がかかってしまう。
そこで

- **反応式の中に単体がある**
- **知っている酸化剤・還元剤の組み合わせである**

この２点に注目して探すとよい。
よって，⑶の代表的な酸化剤・還元剤はしっかり頭にいれ，酸化還元以外の反応もきちんと判断できるようになっておこう。

b　酸化還元反応式

酸化還元反応式は，一度に全てを書くのは難しい。よって，酸化剤の式，還元剤の式(半反応式)を別々に書いて一つにまとめていく。半反応式をみると電子が確認できるという利点もある。

作り方

①酸化剤，還元剤が何に変わるかを書く

Ⓞ $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$

Ⓡ $H_2C_2O_4 \longrightarrow 2CO_2$

②酸素原子の数を水でそろえる

Ⓞ $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

Ⓡ $H_2C_2O_4 \longrightarrow 2CO_2$

③水素原子の数を水素イオンでそろえる

Ⓞ $MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

Ⓡ $H_2C_2O_4 \longrightarrow 2CO_2 + 2H^+$

④電荷を電子でそろえる

Ⓞ $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

Ⓡ $H_2C_2O_4 \longrightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$

⑤電子の係数をそろえて2式をたす

$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$

⑥省略イオンを追加する

$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2 + K_2SO_4$

第40講　演習問題

3

〔Ⅰ〕 次の化学反応式①～⑤のうち，酸化還元反応ではないものを全て選べ。

① $MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

② $CuSO_4 + H_2S \longrightarrow CuS + H_2SO_4$

③ $Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$

④ $2KI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2KOH$

⑤ $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$

〔Ⅱ〕 次の(ⅰ)から(ⅴ)の反応が左側から右側に進むとき，酸化還元反応でないものは，0(ゼロ)とせよ。酸化還元反応であるものは，酸化剤のはたらきをしている化合物の番号を1～3の中から一つ選べ。

(ⅰ) $2\underset{1}{\underline{Al}} + 6\underset{2}{\underline{HCl}} \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$

(ⅱ) $2\underset{1}{\underline{K_2CrO_4}} + 2\underset{2}{\underline{HCl}} \longrightarrow K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2KCl$

(ⅲ) $2\underset{1}{\underline{KI}} + \underset{2}{\underline{Cl_2}} \longrightarrow 2KCl + I_2$

(ⅳ) $2\underset{1}{\underline{KMnO_4}} + 5\underset{2}{\underline{H_2O_2}} + 3\underset{3}{\underline{H_2SO_4}} \longrightarrow 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

(ⅴ) $\underset{1}{\underline{SO_2}} + \underset{2}{\underline{I_2}} + 2\underset{3}{\underline{H_2O}} \longrightarrow H_2SO_4 + 2HI$

〔Ⅲ〕 次の還元反応a・bから，Fe^{3+}，Sn^{4+}，$Cr_2O_7^{2-}$の酸化力の強さを比較することができる。これらのイオンを酸化力の強さの順に並べるとどうなるか。下の①～⑥のうちから，正しいものを一つ選べ。

a　$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

b　$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$

① $Fe^{3+} > Sn^{4+} > Cr_2O_7^{2-}$　② $Sn^{4+} > Cr_2O_7^{2-} > Fe^{3+}$

③ $Cr_2O_7^{2-} > Fe^{3+} > Sn^{4+}$　④ $Sn^{4+} > Fe^{3+} > Cr_2O_7^{2-}$

⑤ $Cr_2O_7^{2-} > Sn^{4+} > Fe^{3+}$　⑥ $Fe^{3+} > Cr_2O_7^{2-} > Sn^{4+}$

4 次の文章を読み，以下の各問に答えよ。

［Ⅰ］ 硫酸酸性条件下で，過酸化水素水に$KMnO_4$水溶液を加えたときの酸化還元反応は，以下の反応式で表される。

$$\boxed{\text{a}}KMnO_4+\boxed{\text{b}}H_2O_2+\boxed{\text{c}}H_2SO_4$$
$$\longrightarrow \boxed{\text{d}}MnSO_4+\boxed{\text{e}}O_2+\boxed{\text{f}}H_2O+\boxed{\text{g}}K_2SO_4$$

［Ⅱ］ 硫酸酸性条件下，過酸化水素水にKI水溶液を加えたときの酸化還元反応は，以下の反応式で表される。

$$\boxed{\text{ア}}KI+\boxed{\text{イ}}H_2O_2+\boxed{\text{ウ}}H_2SO_4 \longrightarrow \boxed{\text{エ}}I_2+\boxed{\text{オ}}H_2O+\boxed{\text{カ}}K_2SO_4$$

問１．ａ～ｇおよびア～カに当てはまる数字をそれぞれ記せ。ただし，係数が１のときは，１と記入せよ。

問２．［Ⅰ］と［Ⅱ］のそれぞれにおいて，過酸化水素は，酸化剤と還元剤のどちらの役割を果たしているかを，それぞれ記せ。

問３．［Ⅰ］の反応の前後における，マンガンの酸化数をそれぞれ記せ。

問４．硫酸酸性条件下，KI水溶液に$KMnO_4$水溶液を加えたときの反応式を記せ。

第40講　確認テスト

1　次の反応のうち**酸化還元反応でないもの**はどれか。下の㋐～㋓のうちから一つ選べ。

Ａ：$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$

Ｂ：$FeS + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2S$

Ｃ：$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

Ｄ：$H_2SO_4 + Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O$

Ｅ：$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$

㋐　ＡとＣ　㋑　ＢとＤ　㋒　ＣとＥ　㋓　ＤとＡ

2　過酸化水素水に関する次の文を読み，下記の問いに答えよ。

過酸化水素水にMnO_2を加えると，ただちに過酸化水素が分解してO_2が発生する。また，過酸化水素水は酸性溶液中で，次式のように［①］としてはたらく。

$H_2O_2 + 2H^+ + $［②］$\longrightarrow 2H_2O$

硫酸酸性にしたヨウ化カリウム水溶液に過酸化水素水を加えると，溶液の色が［③］から［④］に変化した。このときの反応式は，次式のように表すことができる。

(a)KI＋(b)H_2O_2＋(c)H_2SO_4 $\longrightarrow$ (d)I_2＋(e)K_2SO_4＋(f)H_2O　……(Ⅰ)

(1)　空欄［①］に当てはまるものを，次の㋐～㋓のうちから一つずつ選べ。

㋐　酸化　㋑　還元　㋒　酸化剤　㋓　還元剤

(2)　空欄［②］に当てはまるものを，次の㋐～㋓のうちから一つ選べ。

㋐　e^-　㋑　$2e^-$　㋒　$3e^-$　㋓　$4e^-$

(3)　空欄［③］，［④］に当てはまるものを，次の㋐～㋓のうちから一つずつ選べ。

㋐　赤褐色　㋑　青色　㋒　白色　㋓　無色

(4)　反応式(Ⅰ)の空欄(a)～(f)は係数である。係数(b)と(f)に入る数字として最も適当なものはどれか。㋐～㋓のうちから一つずつ選べ。　係数(b)［⑤］　係数(f)［⑥］

㋐　1　㋑　2　㋒　3　㋓　4

第41講

⑷　酸化還元反応

c　当量点での量的関係

当量点では酸化剤が得た電子の物質量と還元剤が失った電子の物質量が一致する。

酸化剤が得た電子の物質量＝還元剤の失った電子の物質量

これは

酸化剤の物質量×価数＝還元剤の物質量×価数

と表すことができる。

＊酸化剤（還元剤）の価数とは，酸化剤（還元剤）1 molが得る（失う）電子の物質量のことである。

半反応式から判断するとよい。

☆酸化還元反応を利用したのが，電池電気分解である。電気化学に入る前にしっかり復習しておこう。

第41講　演習問題

5

〔Ⅰ〕 市販の過酸化水素水を正確に20倍にうすめ，その10.0 mLを三角フラスコにとり，希硫酸と蒸留水を加えた。この溶液に，よく振り混ぜながら0.0200 mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液を少しずつ加えたところ，14.00 mLで酸化還元反応が終了した。この結果より，市販の過酸化水素水中の過酸化水素のモル濃度(mol/L)を有効数字3桁で求めよ。

〔Ⅱ〕 次の文章を読み，設問(a)～(d)に答えよ。原子量はO＝16，S＝32，Ba＝137.4，I＝126.9とする。

チオ硫酸ナトリウム$Na_2S_2O_3$は空気中で安定な化合物で，水によく溶け，電離してチオ硫酸イオン$S_2O_3^{2-}$を生じる。一方，ヨウ素I_2はヨウ化カリウムを含む水溶液によく溶ける。このヨウ素ヨウ化カリウム水溶液にチオ硫酸イオンを加えると，次の酸化還元反応がおき，溶けているヨウ素I_2が，ヨウ化物イオンI^-に還元される。

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

濃度が定まったチオ硫酸ナトリウム水溶液を用意し，この酸化還元反応を利用して滴定を行うと，試料溶液中のヨウ素I_2の存在量を求めることができる。この手法はヨウ素滴定と呼ばれる。①ヨウ素滴定の終点を決定するためには，指示薬としてデンプン水溶液を用いることができる。

火山から噴出されるガスには，二酸化硫黄と硫化水素が含まれている。そこで，火山ガス中に含まれるそれぞれの化合物の量を，ヨウ素滴定を用いて求める実験を行った。まず，0℃，1.01×10^5 Paにおける体積が5.00 Lの火山ガスを，質量2.538 gのヨウ素I_2を溶かしたヨウ化カリウム水溶液100 mLに通して，ガス中の二酸化硫黄と硫化水素をすべて吸収させた。このとき水溶液中のヨウ素I_2は，二酸化硫黄を硫酸に酸化し，硫化水素を硫黄に酸化する。この火山ガスを吸収させた水溶液を，水でうすめて体積を1.00 Lとし，その中から100 mLずつをビーカーAとビーカーBにとった。

ビーカーAについては，濃度が0.0200 mol/Lのチオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下してヨウ素滴定を行ったところ，デンプン指示薬が変色するまでに40.0 mL必要であった。また，ビーカーBの水溶液に塩化バリウム水溶液を十分に加えたところ，硫酸バリウムの沈殿が生じ，その質量は93.36 mgであった。

(a) 下線部①で，指示薬としてデンプン水溶液を加え，チオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下してヨウ素滴定を行う場合に，終点では指示薬がどのような色の変化を示すかを書け。

(b) ビーカーA中に含まれていたヨウ素I_2の物質量は何molか，有効数字2桁で求めよ。

(c) 最初の火山ガス5.00 Lと反応したヨウ素I_2の物質量は何molか，有効数字2桁で求めよ。ただし，火山ガスの吸収による溶液の体積変化は無視する。

(d) 最初の火山ガス5.00 Lに含まれていた二酸化硫黄と硫化水素の体積は，0℃，1.01×10^5 Paにおいて，それぞれ何mLか，有効数字2桁で求めよ。ただし，気体は理想気体とする。

〔Ⅲ〕 次の文章を読み，以下の問(1)～(3)に答えよ。

河川などの水質汚染の主な原因として有機物が考えられる。化学的酸素要求量(COD)は水質汚染評価の基準であり，試料1L当たりに含まれる有機物を酸化するために必要な酸素の質量(mg)である。ある河川のCODを求めるために次の操作①～④を順次行った。

操作①：試料20.0mLをフラスコにとり，水80mLと6mol/Lの硫酸10mLを加え，0.1mol/Lの硝酸銀水溶液数滴を添加し，振り混ぜた。

操作②：①のフラスコに5.00×10^{-3}mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液10.0mLを加えて振り混ぜ，直ちに沸騰水浴中で30分間加熱した。このとき，加えた過マンガン酸カリウムの量は，反応を完了させるために，試料水溶液中の有機物の量に比べ，過剰量であった。

操作③：水浴からフラスコを取り出し，1.25×10^{-2}mol/Lのシュウ酸ナトリウム($Na_2C_2O_4$)水溶液10.0mLを加えて振り混ぜ，操作②において未反応だった過マンガン酸カリウムをすべて，過剰のシュウ酸ナトリウムで還元した。このとき，二酸化炭素の発生が認められた。

操作④：この溶液の温度を50～60℃とし，5.00×10^{-3}mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液でわずかに赤い色がつくまで滴定したところ，その滴定量は2.09mLであった。

(1) 操作①で硝酸銀水溶液を添加する理由を記せ。

(2) 操作②で，試料水溶液中に含まれる有機物と反応した過マンガン酸イオンの物質量を求めよ。

(3) 上記の文章にあるCODの定義(波線部)に基づいて，この河川のCODを求めよ。

第41講　確認テスト

1　シュウ酸二水和物$(COOH)_2\cdot 2H_2O$ 0.630gを取り，水に溶かして100mLとした。この水溶液10.0mLをコニカルビーカーに量り取り，ここへ6mol/L希硫酸10mLを加えて70℃に温めた。次に，この溶液に濃度不明の過マンガン酸カリウム水溶液をビュレットから滴下していったところ，溶液が無色から淡赤色になるまで平均で20.0mLを要した。この過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を求め，最も近い値を㋐～㋓から一つ選べ。。

㋐　0.0100　　㋑　0.0125　　㋒　0.0140　　㋓　0.0200

2　河川や湖沼に家庭排水などから有機物が流入すると水質汚濁の原因になる。水質汚濁を表す指標にCOD(化学的酸素要求量)がある。CODは，過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を用いて試料水に含まれている有機物を酸化分解したとき，その消費量を酸化剤として酸素を用いた場合の消費量に換算した値(すなわち，試料水1Lあたりの酸素消費量(mg))として表される。ある河川の水のCODを測定するために，以下の実験を行った。下記の問いに答えよ。ただし，原子量はH＝1，C＝12，O＝16，K＝39，Mn＝55とする。

実験　河川で採取した試料水200mLに希硫酸を加えて酸性とした後，一定量の過マンガン酸カリウム水溶液を加え，沸騰水浴中で30分間加熱して有機物を完全に分解した。この溶液を0.01mol/Lのシュウ酸$(H_2C_2O_4)$で滴定したところ，V_1mL加えたとき溶液の赤紫色が消えた。一方，純水200mLを硫酸酸性にした後，上記と同様に，過マンガン酸カリウム水溶液を添加，加熱後，シュウ酸で滴定したところ，V_2mL加えたとき溶液の赤紫色が消えた。

問1　実験で用いた試料水1Lに含まれている有機物を分解するのに必要な過マンガン酸カリウムの物質量(mol)を表す式を㋐～㋓から一つ選べ。

㋐　$4V_1\times10^{-6}$　　㋑　$4(V_2-V_1)\times10^{-6}$　　㋒　$2V_1\times10^{-5}$　　㋓　$2(V_2-V_1)\times10^{-5}$

問2　V_1，V_2の値がそれぞれ8mL，12mLのときのCODを計算し，最も近い値を㋐～㋓から選べ。なお，酸化剤としての酸素の反応は次のように表される。

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$$

㋐　1.0　　㋑　1.6　　㋒　2.0　　㋓　3.2

第10章　電気化学

第42講

1　金属のイオン化傾向

金属の単体は還元剤である。それは，電子を捨てて陽イオンになる性質(陽性)をもっているからである。この陽性の強弱を表しているのがイオン化傾向と考えることができる。この性質を利用しているのが電池電気分解であるため，しっかり押さえておこう。

(1)　イオン化傾向

金属の単体が水中で電子を放出し，陽イオンになる性質をイオン化傾向という。
イオン化傾向の異なる金属が存在するとき，イオン化傾向の大きい金属が電子を放出して陽イオンになり，小さい金属がその電子を受け取ることとなる。

例　$Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Cu + Zn^{2+}$　（$2e^-$：Zn → Cu^{2+}）

(2)　イオン化列

イオン化傾向の大きい金属から小さい金属へ順に並べたものを金属のイオン化列という。

大	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	(H_2)	Cu	Hg	Ag	Pt	Au	小
①水との反応 $H_2O \rightleftarrows H^+ + A^-$（少）	冷水 → (K～Na)																
	沸騰水 → (K～Mg)																
	高温水蒸気 → (K～Fe)							H_2発生									
②酸との反応 $HA \longrightarrow H^+ + A^-$（多）	希酸(塩酸・希硫酸)と反応(※1) → (K～Pb)											酸化力のある酸と反応					
	濃硫酸・濃硝酸・希硝酸と反応(※2) → (K～Ag)																
	王水(濃硝酸：濃塩酸＝1：3)と反応 → (K～Au)																
③空気との反応 $O_2 \longrightarrow$弱い酸化剤	すみやかに酸化 → (K～Na)																
	ゆっくり酸化(酸化被膜形成) → (K～Cu)																

①水との反応

水はほとんど電離していないため，水素イオンが非常に少なく，極めて弱い酸化剤である。よって水と反応できるのはイオン化傾向の大きい金属のみである。

例　$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$

②酸との反応

酸は水素イオンを多くもつため，イオン化傾向が水素よりも大きい金属は塩酸や希硫酸と反応できる。

例　$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$

ただしPbは$PbCl_2$，$PbSO_4$となるため，塩酸や希硫酸とはほとんど反応しない。(※1)

イオン化傾向が水素より小さい金属は酸化力の強い酸と反応することができる(Cu，Hg，Agは濃硝酸，希硝酸，熱濃硫酸と反応。Pt，Auは王水と反応)。

例　$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

ただし，Fe，Ni，Alは不動態となるため，濃硝酸，熱濃硫酸に不溶である。(※2)

③空気(酸素)との反応

酸素は弱い酸化剤であるため，イオン化傾向の大きい金属が反応していく。

例　$4Na + O_2 \longrightarrow 2Na_2O$

第42講　演習問題

1

〔Ⅰ〕 次の文章を読み，A～Gに当てはまる金属を答えよ。

Al，Cu，Fe，Pb，Mg，Ni，Pt，Ag，Na，Znの10種類の金属元素を，金属の化学的な性質の違いによってA～Gの7種類の金属群に，それぞれ分類した。乾いた空気中ではBは速やかに酸化されるが，FとGは酸化されなかった。Dは空気中で加熱により酸化され，A，C，Eはさらに強熱しなければ酸化されなかった。水との反応では，Bが常温で最も激しく反応し，水素を発生するのに対して，Dは熱水と，Aは高温の水蒸気とそれぞれ反応し，水素を発生した。残りのC，E，F，Gは水と反応しなかった。希酸にはA，B，C，Dが溶けて，水素を発生するが，EとFは酸化力のある酸に溶け，Gはある2種類の酸の混合物にのみ溶けた。ただし，Cの中には塩酸や希硫酸に溶けにくい金属もあった。

〔Ⅱ〕 鉄板を以下の金属でめっきしたとして，それが傷つき鉄が露出した場合，水滴がついても鉄の腐食を防ぐのによいものはどれか。

㋐ アルミニウム　㋑ 銅　㋒ ニッケル　㋓ 鉛　㋔ すず

第42講　確認テスト

1

問１　希塩酸と反応して水素が発生する金属を㋐～㋓のうちから一つ選べ。

㋐　Sn　　㋑　Pb　　㋒　Cu　　㋓　Hg

問２　次の金属a～dのうち，濃硝酸に溶けるものの組み合わせとして正しいものを，下の㋐～㋓のうちから一つ選べ。

a　金　　b　銅　　c　亜鉛　　d　アルミニウム

㋐　aとb　　㋑　aとc　　㋒　bとc　　㋓　cとd

2　次のa～dの記述のうち，正しいものの組み合わせはどれか。下の㋐～㋓のうちから一つ選べ。

a　硫酸銅(Ⅱ)水溶液に亜鉛を入れると，亜鉛が溶解するとともに，銅が析出する。
b　銅に濃硫酸を加えて加熱すると，水素が発生する。
c　アルミニウムは両性元素であり，濃硝酸にも濃水酸化ナトリウム水溶液にも溶ける。
d　ナトリウムを水の中に入れると，水素を発生しながら溶ける。

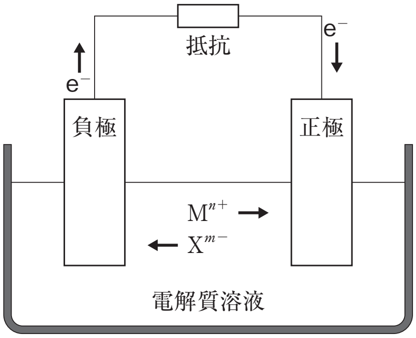
㋐　aとc　　㋑　aとd　　㋒　bとc　　㋓　bとd

第43講

2　電池

ビーカーの中で酸化還元反応が起こっても電流は流れていない。それは酸化反応と還元反応が同じ場所で起こっているからである。酸化反応と還元反応を別々の場所で起こすことにより電流を取り出すことができる。このように，酸化還元反応による化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置が電池である。

⑴　原理

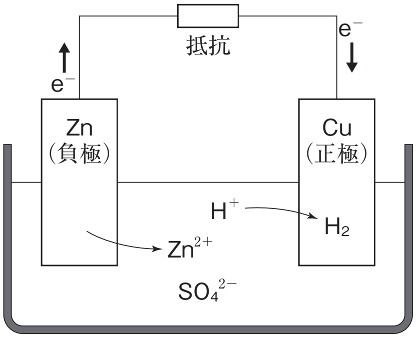


一般にイオン化傾向の異なる２種類の金属(電極)を導線でつなぎ，電解質溶液に浸すと電池が形成される。イオン化傾向の大きい金属は電子を放出して陽イオンになり，イオン化傾向の小さい金属はその電子を受け取る。このとき，電子を放出した電極を負極とよび，電子を受け取った電極を正極とよぶ。

また，正極と負極の電位差を起電力とよぶ。これは，電流を流そうとする力に相当すると考えるとよい。一般に，両電極のイオン化傾向の差が大きいほど起電力も大きくなる。

⑵　代表的な電池

①ボルタ電池　(－)Zn｜H_2SO_4aq｜Cu(＋)



(－)　$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

(＋)　$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

分極…起電力が減少し，電流が流れにくくなる現象。

分極を防ぐために加える酸化剤を減極剤という。

減極剤を加えると，正極では減極剤が反応し，新しい電池が形成される。

例：$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$

②ダニエル電池　(−)Zn｜$ZnSO_4$aq‖$CuSO_4$aq｜Cu(＋)

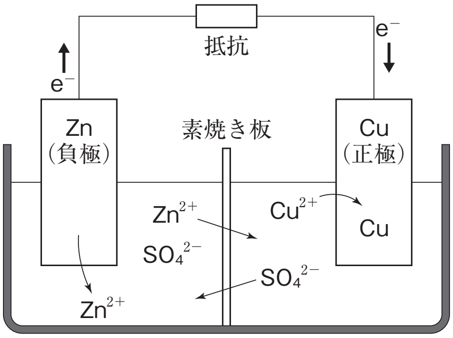
(−)　$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

(＋)　$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$

素焼板…溶液の混合を防ぐ役割。

電気的中性を保つようにイオンが移動していく。

負極側から正極側へZn^{2+}，正極側から負極側へ$SO_4{}^{2-}$が移動する。



⑶　電気化学の計算

流れた電気量は次のように表す。

電気量(C)＝電流(A)×時間(秒)

（C：クーロン）

また，電子 1 mol の電気量が 9.65×10^4 C/mol(ファラデー定数)であるため，

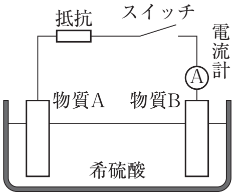
$$\frac{\text{電気量(C)}}{9.65 \times 10^4 \text{(C/mol)}} = \text{流れた電子の物質量(mol)}$$

第43講　演習問題

2　質量パーセント濃度10.0％の希硫酸200 g に物質ＡおよびＢ（ともに20.0 g）を浸し，図のような回路を作成した。この実験装置を２つ用意し，それぞれの装置を用いて，実験１と実験２を行った。なお実験中に水の温度上昇や蒸発はないものとする。

実験１．物質Ａとしてニッケルを，物質Ｂとして［ア］を選んだ。スイッチを入れたところ電流が流れた。このとき，物質Ａは正極，物質Ｂは負極となっていた。

実験２．物質Ａとして銅を，物質Ｂとして亜鉛を選び，スイッチを入れ，しばらくしてからスイッチを切った。



回路図

(1)　［ア］に適当と思われる金属すべてを，次の①～④から選び，記号で答えよ。

①　アルミニウム　　②　銀　　③　鉛　　④　マグネシウム

(2)　実験２について，スイッチを入れているとき，およびスイッチを切った後に水槽で見られる現象として，最も適当なものを次の①～④からそれぞれ選べ。

①　物質Ａ周辺のみから気体が発生した。　　②　物質Ｂ周辺のみから気体が発生した。

③　物質Ａ周辺および物質Ｂ周辺から気体が発生した。

④　物質Ａ周辺からも物質Ｂ周辺からも気体は発生しなかった。

	左	右
電池Ａ	亜鉛	銅
電池Ｂ	銅	ニッケル
電池Ｃ	亜鉛	ニッケル

3　亜鉛板，銅板，ニッケル板を電極として使用し，右表に示す３種類の電池Ａ～電池Ｃを作成した。なお，各電池の左右それぞれの電解液には，その電極に用いた金属の硫酸塩水溶液を使用し，左右の電解液の間には1)仕切り板として素焼板を使用した。作成した３つの電池において，それぞれの左右の金属板（電極）を導線と電球で接続したところ，いずれも電球が点灯した。また，2)電池Ａにおいて，平均で100 mＡの電流が600秒間流れたとき，左側電極の質量は電流が流れる前と比べて20.5 mg変化していた。

問１　下線部1)に関して，電池Ａにおける素焼き板が果たす役割として，次の選択肢のうち最もふさわしい記述を一つ選び，記号で答えよ。

あ）左右の電解液が混じり合うのを防ぎ，水素イオンを通過させるため。
い）左右の電解液が混じり合うのを防ぎ，水分子を通過させるため。
う）左右の電解液が混じり合うのを防ぎ，硫酸イオンを通過させるため。
え）左右の電解液が混じり合うのを防ぎ，銅イオンを通過させるため。
お）左右の電解液が混じり合うことで水素が発生し分極による電圧低下を防ぐため。

問２　電池Ａの正極活物質は何か。化学式で答えよ。

問３　下線部2)の実験結果から，次のア）およびイ）を計算せよ。解答は，有効数字３桁とし，単位も明記せよ。なお，電気素量（電子１個の持つ電気量）を1.60×10^{-19}Cとする。また，Znの原子量は65.4とする。

ア）ファラデー定数　　イ）アボガドロ定数

問４　次のア）およびイ）の各電極で起きている反応を，それぞれ電子e^-を含むイオン反応式で書け。

ア）電池Ｂの負極　　イ）電池Ｃのニッケル電極

問５　電池Ａと電池Ｂを新たに作成し，今度は，電池Ａの亜鉛板を電池Ｂのニッケル板と導線で接続し，電池Ａの銅板は電流計を通して電池Ｂの銅板と導線でつないだ。

　このとき，電流計には電流が流れるかどうか。次の選択肢あ）～う）のうち正しいものを一つ選び，記号で答えよ。

あ）電流は，電池Ａの銅板側から電池Ｂの銅板側へ流れる。
い）電流は，電池Ｂの銅板側から電池Ａの銅板側へ流れる。
う）電流は流れない。

第43講　確認テスト

1　ボルタの電池の両極を導線でつないで，流れた電気量が965クーロン(C)のとき，亜鉛板の質量は0.325g減少した。これにもとづいて計算される亜鉛の原子量として最も適当なものを，次の㋐～㋓のうちから一つ選べ。ただし，ファラデー定数は96500C/molとする。

㋐　60.5　　㋑　62.5　　㋒　65.0　　㋓　66.5

2　ダニエル電池を式で表すと次のようになる。

$Zn \mid ZnSO_4aq \mid CuSO_4aq \mid Cu$

この電池の両極を外部回路に接続して，豆電球を点灯させた。この電池を含む回路に関する次の記述a～cについて，正しいものの数を㋐～㋓のうちから選べ。

a　負極では，$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$の反応が進行する。

b　負極の亜鉛板の質量変化と，正極の銅板の質量変化は等しい。

c　電流は亜鉛板から豆電球を経て銅板に流れる。

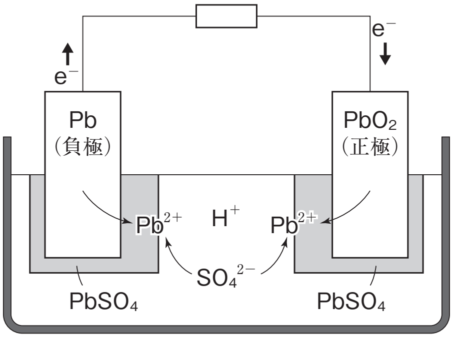
㋐　0　　㋑　1　　㋒　2　　㋓　3

第44講

2　電池

(2)　代表的な電池

③鉛蓄電池　(－)Pb | H_2SO_4aq | PbO_2(＋)



(－)　$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$

(＋)　$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$

$\longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

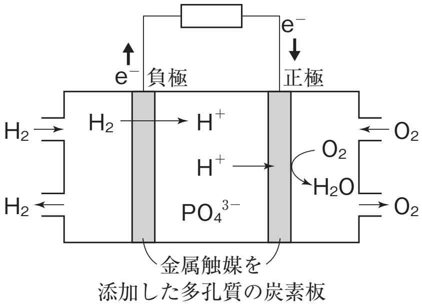
全体　$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$

$\rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$

放電するとH_2SO_4が減少し，H_2Oが増加するため，H_2SO_4aqの濃度は減少していき，密度が小さくなる。
また，外部電源に接続すると，充電できる。
このように充電できる電池を二次電池とよぶ。

④燃料電池

リン酸型　(－)H_2 | H_3PO_4aq | O_2(＋)



リン酸型

(－)　$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$

(＋)　$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$

水酸化カリウム型　(－)H_2 | KOH aq | O_2(＋)

(－)　$H_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$

(＋)　$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

水素の燃焼により放出されるエネルギーを電気エネルギーにして取り出す電池である。

(3)　電気化学の計算

流れた電気量は次のように表す。

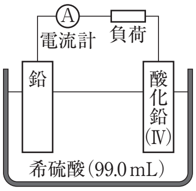
電気量(C)＝電流(A)×時間(秒)
（Cのルビ：クーロン）

また，電子1molの電気量が9.65×10^4C/mol(ファラデー定数)であるため，

$$\frac{\text{電気量(C)}}{9.65\times10^4\text{(C/mol)}} = \text{流れた電子の物質量(mol)}$$

第44講　演習問題

4　次の文章を読み，各問いに答えよ。計算問題では有効数字3桁まで求めよ。ただし，水の蒸発や硫酸鉛の溶解度は無視できるものとし，電極の脱落はないものとする。また，ファラデー定数は9.65×10^4 C/molとする。



鉛蓄電池は，自動車のバッテリーとして用いられる代表的な二次電池である。電解液として適当な濃度の希硫酸100 mL(密度1.26 g/mL)を用意し，そのうちの1.00 mLを濃度測定用に別のビーカーに移した。残りの電解液99.0 mLに鉛電極と酸化鉛(Ⅳ)電極を入れ，右図のような試験用鉛蓄電池を作製した。この電池を23分20秒間放電したところ，平均1.93 Aの電流が流れた。

問1　別のビーカーに移した1.00 mLの電解液を，1.00 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定を行ったところ9.00 mLを要した。電解液の硫酸の質量パーセント濃度(%)を求めよ。

問2　この電池を放置させたとき，各電極で起こる反応をそれぞれ電子e^-を含むイオン反応式で示せ。

問3　(1)放電前と比べて，放電後の酸化鉛(Ⅳ)電極の質量は何グラム増減したか，求めよ。
(2)放電後の電解液の硫酸濃度を質量パーセント濃度(%)で示せ。

問4　この電池を充電する場合，外部電源の正極は鉛電極と酸化鉛(Ⅳ)電極のどちらに接続すればよいか，答えよ。

5

〔Ⅰ〕 水素・酸素燃料電池の模式図を図１に示す。この燃料電池では，触媒を含有する２枚の多孔質の電極に仕切られた容器に，電解液として水酸化カリウム水溶液が入れられている。負極側には水素が，正極側には酸素がそれぞれ一定の割合で供給され，それらの気体は多孔質の電極を通して水酸化カリウム水溶液と接触できる仕組みになっている。

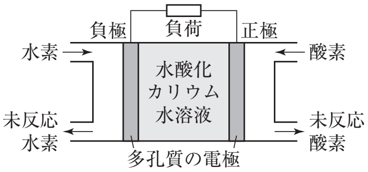


図１　水素・酸素燃料電池の模式図

2つの電極を導線でつないだ場合，水の電気分解と逆の反応が進行する。すなわち，電解液中の水酸化物イオンの移動により，負極では水素の酸化反応により水が生成し，正極では酸素の還元反応がおこる。

これら一連の化学反応をまとめると，燃料電池は，水素の燃焼により放出される化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すことのできる装置であることがわかる。

問　水素･酸素燃料電池を実際に稼動させたところ，出力（単位時間当たりの電気エネルギー）が193W（ワット）で，電圧が1.00Ｖであった。次の⑴～⑶に有効数字２桁で答えよ。ただし，1Ｗ＝1Ｖ･Ａ＝1J/sである。また，ファラデー定数は96500Ｃ/molとする。

⑴　燃料電池を3.00×10^3秒稼動させたときに反応した水素の物質量は何molか。

⑵　水素の燃焼反応を熱化学方程式で表すと次のようになる。

$$H_2(気体) + \frac{1}{2}O_2(気体) = H_2O(液体) + 286\,kJ$$

⑴の稼動により反応した水素と同じ物質量の水素を燃焼させたときの発熱量は何kJか。

⑶　⑴の稼動により燃料電池から供給された電気エネルギーは，⑵における水素の燃焼反応による発熱量の何％か。

第44講　確認テスト

1　ある鉛蓄電池の両電極を外して乾燥し，両電極の総質量を測ったところM_1 gであった。この電極を硫酸電解液中に戻し，5.00 Aで20.0時間充電を行った後に1.67×10^5 Cの放電を行った。その後，再び両電極を外して総質量を測ったところM_2 gであった。操作の前後における両電極の総質量の変化(M_2-M_1)は何gか。次の㋐～㋓のうちから一つ選べ。

㋐　－320　　㋑　－160　　㋒　160　　㋓　320

2　質量パーセント濃度が30パーセントの硫酸1160 gを電解質として鉛蓄電池をつくり，2Fの電気量を放電させた。次の文章㋐～㋓のうち正しいものを一つ選べ。

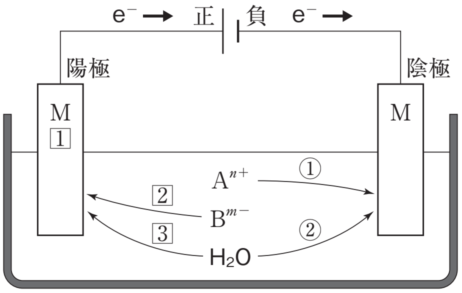
㋐　硫酸1 molが消費されて水1 molが生成した結果，硫酸の濃度は約19%となった。
㋑　硫酸1 molが消費されて水2 molが生成した結果，硫酸の濃度は約19%となった。
㋒　硫酸2 molが消費されて水2 molが生成した結果，硫酸の濃度は約15%となった。
㋓　硫酸2 molが消費されて水1 molが生成した結果，硫酸の濃度は約15%となった。

第45講

3　電気分解

　自発的に反応が起こらない酸化還元反応を，電池を利用して強制的に進めていくのが電気分解である。
電池の負極から流れてくる電子と反応するのは何なのか，電池の正極に流れる電子を放出したのは何なのか，を考えながら，各極で起こる変化をとらえていこう。

(1)　各極の反応



陰極：電池の負極につないだ電極。
電池から放出される電子を受け取り，次のような還元反応が起こる。
①一般にイオン化傾向がZnより小さい金属(重金属)の陽イオンが還元され，金属の単体が生成する。
例：$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$
②水素イオンや水が還元され，気体の水素が発生する。
例：$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

陽極：電池の正極につないだ電極。
電池へ電子を送り込むため，次のような酸化反応が起こる。
1 電極(Pt，Au，C以外)が酸化され，陽イオンに変わる。
例：$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
2 ハロゲン化物イオンが酸化され，ハロゲンの単体が生成する。
例：$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$
3 水酸化物イオンや水が酸化され，気体の酸素が発生する。
例：$4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$
$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

第45講　演習問題

5

〔Ⅱ〕　次の文章を読んで，問1～問5に答えよ。必要があれば，原子量はH＝1.0，C＝12，O＝16，気体定数$R=8.3\times10^3$ Pa･L/(K･mol)，ファラデー定数$F=9.7\times10^4$ C/mol，生成熱(25℃，1.013×10^5 Pa)はCH_4(気)＝75 kJ/mol，H_2O(気)＝242 kJ/mol，CO(気)＝111 kJ/mol，CO_2(気)＝394 kJ/molを用いよ。

酸素と水素の酸化還元反応により，化学エネルギーを直接電気エネルギーに変える酸素・水素燃料電池が使われはじめている。水素は保管や運搬に不便なので，適当な炭化水素やアルコールから水素を作り，空気中の酸素と反応させて電気を得ることが多い。炭化水素やアルコールから水素を作る反応を改質反応といい，オクタンやエタノールなどを水蒸気と反応させ，水素と二酸化炭素を得る。

電池を含む回路では，電池外部の導線を電子が流れ，電池内部をイオンが移動する。このイオンを担体といい，水溶液を電解質とする燃料電池では，水素イオンと水酸化物イオンが担体となる。水素イオンが担体であるときの各電極での反応は，イオン反応式①，②で表すことができる。

正極での反応：$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$　……①

負極での反応：$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$　……②

正極で酸素が還元され，負極で水素が酸化されることは，担体の種類にかかわらず同じである。

問1　下線部のオクタンおよびエタノールから水素を得る改質反応を化学反応式で書け。

問2　水酸化物イオンを担体とする酸素・水素燃料電池の各電極での反応をイオン反応式で書け。ただし，電子をe^-で表せ。

問3　天然ガスの主成分であるメタンの改質反応は2段階の反応ですすみ，熱化学方程式③，④で表すことができる。(1)および(2)に答えよ。

CH_4(気)＋H_2O(気)＝$3H_2$(気)＋CO(気)＋Q_1(kJ)　……③

CO(気)＋H_2O(気)＝H_2(気)＋CO_2(気)＋Q_2(kJ)　……④

(1)　各段階の反応熱Q_1(kJ)，Q_2(kJ)と全反応の反応熱Q_T(kJ)の値を整数値で求めよ。

(2)　メタンから水素と二酸化炭素を得る改質反応を続けるためには，加熱または冷却のどちらを続けることが必要かを答えよ。

問4　エタノールを改質反応に用いる燃料電池において，エタノール1.0kgから得られる最大の電気量を有効数字2桁で求めよ。

問5　ガソリンの改質反応により得られる水素を用い，燃料電池の電気エネルギーを自動車の駆動に用いる試みがある。ガソリンはオクタンのみからなるとし，このガソリン57Lを改質させたとき，生成する水素ガスの体積は27℃，1.0×10^5 Paで何Lか，有効数字2桁で求めよ。ただし，オクタンの密度を0.70 kg/Lとし，改質反応は下線部のオクタンの反応を用いるものとする。水素は理想気体とみなしてよい。

6

〔Ⅰ〕 次の各電気分解において，陽極と陰極で起こる化学変化を反応式で記せ。

① 希硫酸　(＋)Pt　(－)Pt

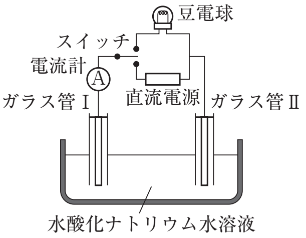
② 水酸化ナトリウム水溶液　(＋)Pt　(－)Pt

③ 硫酸銅水溶液　(＋)Cu　(－)Cu

④ 塩化ナトリウム水溶液　(＋)C　(－)Fe

第45講　確認テスト

1　次の文章を読み，問１～５に答えよ。ただし，ファラデー定数は$F = 9.65 \times 10^4$C/molとする。



右図のように，0.10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液100mLが入ったビーカーおよびガラス管Ⅰ，Ⅱがある。ガラス管Ⅰ，Ⅱには白金電極が入っており，スイッチにより，直流電源または豆電球を接続できるようになっている。

操作１　スイッチを直流電源側に接続し，水酸化ナトリウム水溶液を電気分解した。電流を3分13秒間流したとき，ガラス管Ⅰには酸素が0.0050mol，ガラス管Ⅱには［　A　］が［　B　］molたまった。また，この操作では，直流電源の正極はガラス管［　C　］側に接続されていた。

操作２　次に，スイッチを豆電球側に接続すると，豆電球が光った。このとき，ガラス管Ⅰ側が［　D　］極，ガラス管Ⅱ側が［　E　］極になり，装置全体としては，次のような反応が起こった。

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

このように，燃料の燃焼反応によって生じるエネルギーを電気エネルギーに変換する装置を燃料電池とよぶ。

問１　文中の［　A　］，［　C　］にあてはまる語句・ローマ数字の正しい組み合わせを，右の表㋐～㋓から一つ選べ。

	A	C
㋐	水素	Ⅰ
㋑	水素	Ⅱ
㋒	オゾン	Ⅰ
㋓	オゾン	Ⅱ

問２　文中の［　B　］にあてはまる値として，最も適当なものを次の㋐～㋓から一つ選べ。

㋐　0.00125　　㋑　0.0025　　㋒　0.0050　　㋓　0.010

問３　操作１において，流れた電流の平均値は何A（アンペア）であったか。最も適当なものを次の㋐～㋓から一つ選べ。

㋐　2.5A　　㋑　5.0A　　㋒　7.5A　　㋓　10A

問４　文中の［　D　］，［　E　］にあてはまる語句の正しい組み合わせを，右の表㋐～㋓から一つ選べ。

	D	E
㋐	正	負
㋑	負	正
㋒	陽	陰
㋓	陰	陽

問５　ある燃料電池を放電させたところ，0.10 molの水素が消費された。

⑴　このとき流れた電気量は何C（クーロン）か。最も適当なものを次の㋐～㋓から一つ選べ。

㋐　2.4×10^3 C　　㋑　4.8×10^3 C　　㋒　9.7×10^3 C　　㋓　1.9×10^4 C

⑵　この燃料電池の電圧は1.0 Vであった。この燃料電池において，次のような水素の燃焼反応

$$H_2(気) + \frac{1}{2}O_2(気) = H_2O(液) + 286\,kJ$$

によって生じるエネルギーのうち，何％が電気エネルギーに変換できたことになるか。最も適当なものを次の㋐～㋓から一つ選べ。ただし，電気エネルギー(J)は，流れた電気量(C)と電圧(V)の積で表される。

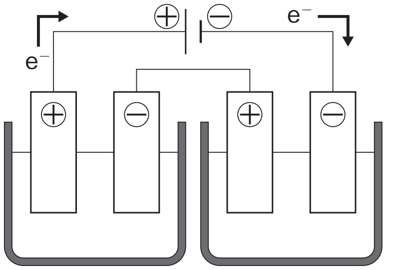
㋐　17％　　㋑　34％　　㋒　51％　　㋓　67％

第46講

3　電気分解

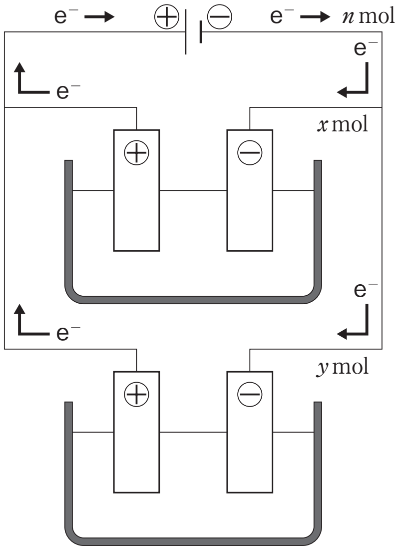
⑵　直列・並列

①　直列



全ての電極に同量の電子が流れる。

②　並列



電解槽ごとに流れる電子の量が異なる。

$$n = x + y$$

第46講　演習問題

6

〔Ⅱ〕　次の文章を読み，問１～４に答えよ。ただし，Cuの原子量は63.5とする。また，ファラデー定数は9.65×10^4 C/molとする。

図１に示すように，白金電極を用いて塩化銅（Ⅱ）水溶液に，直流電流を600秒間流して電気分解の実験を行った。その結果，陽極には気体が発生し，陰極には固体が析出した。また陰極の質量は図２のように変化した。

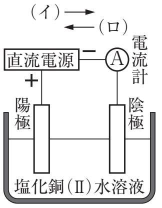


図１

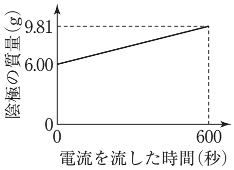


図２

問１　陰極および陽極での反応式を示せ。

問２　図１で電子および電流の方向はそれぞれ(イ)，(ロ)どちらか，適切な方向を選べ。

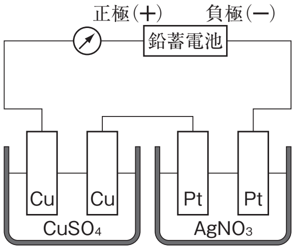
問３　陰極の重さの変化から，陽極で発生する気体は標準状態（0℃，1.01×10^5 Pa）で何Ｌか求めよ。有効数字３桁で答えよ。

問４　電気分解中の電流を25.0Ａに固定したとき，陰極に2.54ｇの固体を析出させるには何秒かかるか求めよ。有効数字３桁で答えよ。

7

〔Ⅰ〕　以下の文を読み，［ア］～［ツ］に適切な数値または符号を答えよ。ただし，符号は増加の場合は＋，減少の場合は－とする。また，ファラデー定数は，$F = 9.65 \times 10^4$ C/mol，原子量はCu＝63.5，Pb＝207.0とする。必要であれば，$\log_{10}2 = 0.30$，$\log_{10}3 = 0.48$として計算しなさい。

次図に示すように電解槽Ⅰ，Ⅱを鉛蓄電池および電流計と直列に接続し，500 mAの一定電流で電気分解を行った。電解槽Ⅰには，ある濃度の硫酸銅（Ⅱ）水溶液500 mLを入れ，銅板を電極とし，電解槽Ⅱには，硝酸銀水溶液500 mLを入れ，白金板を電極として用いた。電気分解終了後，鉛蓄電池の両極の質量は合わせて0.800ｇ増加した。



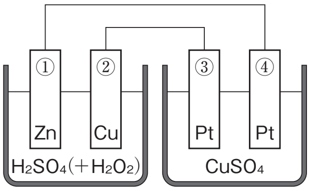
(1)　放電により，鉛蓄電池の正極の質量は，［ア］［イ］.［ウ］［エ］ｇ変化し，負極の質量は，［オ］［カ］.［キ］［ク］ｇ変化した。［ア］と［オ］には符号を入れよ。

(2)　電解槽Ⅰの陰極の質量は，［ケ］［コ］.［サ］［シ］ｇ変化した。［ケ］には符号を入れよ。

(3)　電気分解後，電解槽Ⅱの水溶液のpHは［ス］.［セ］であった。ただし，電気分解前の水溶液のpHは7.0，水溶液の体積は電気分解により変化しないものとする。

(4)　電気分解を行った時間は［ソ］.［タ］［チ］$\times 10^{［ツ］}$秒であった。ただし，［ソ］には0以外の数値を入れよ。

〔Ⅱ〕 過酸化水素を含む希硫酸と硫酸銅水溶液を電解液とする右図のような装置を作り導線でつないだ。正しい文章を全て選び記号で答えよ。



A：電極①，②の入っている方の水溶液を取り，硫化水素を通じると黒色沈殿が生じる。

B：電極①，②の入っている方の水溶液中の過酸化水素は還元剤である。

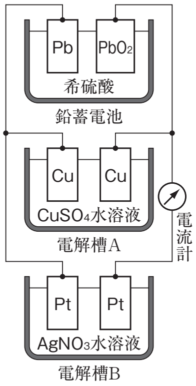
C：電極③では酸素が発生する。

D：電極④にはCuが析出する。

E：電子は電極②から③へ流れる。

8 次の文章を読み，問1～問5に答えよ。

電解槽Aに硫酸酸性の硫酸銅(Ⅱ)水溶液，電解槽Bに硝酸銀水溶液をそれぞれ500mL入れ，2つの電解槽を図のように並列に接続し，鉛蓄電池を電源として電気分解を行った。この電気分解を一定の電流で，ある時間行ったところ，鉛蓄電池の正極の質量が0.320g増加し，電解槽Aの陰極の質量が0.159g増加した。電流計で測定された電流は0.25Aであった。



問1　鉛蓄電池の放電により消費されたPbO_2の物質量(mol)はいくらか。有効数字2桁で求めよ。

問2　電解槽Aの陽極から溶け出したCuの物質量(mol)はいくらか。有効数字2桁で求めよ。ただしCuの原子量は63.6とする。

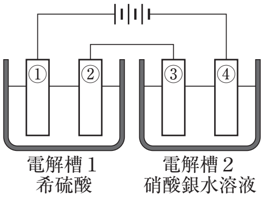
問3　電解槽Bを流れた電気量は何クーロン(C)か。有効数字2桁で求めよ。

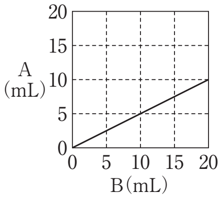
問4　電気分解を行った時間は何秒(s)か。有効数字2桁で求めよ。

問5　電気分解後，電解槽Bの水溶液のpHはいくらになるか。水溶液の初期pHを7.0として，有効数字2桁で求めよ。水溶液は500mLのまま変化しないものとする。

第46講　確認テスト

1　白金を電極とした右図のような装置で，一定の電流で電気分解を行った。この実験結果として考えられる右のグラフについて，縦軸Aと横軸Bにあてはまる語句の組み合わせはどれか。下の表㋐～㋓のうちから一つ選べ。なお，発生する気体は標準状態(0℃，1.0×10^5Pa)で測定するものとする。





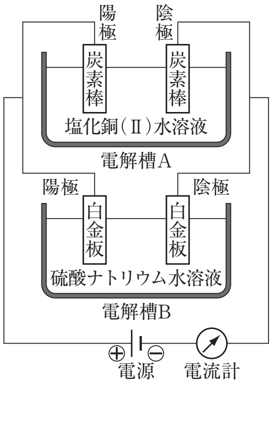
	縦軸A	横軸B
㋐	装置全体に生じた酸素の体積	装置全体に生じた水素の体積
㋑	装置全体に生じた水素の体積	電極③に生じた気体の体積
㋒	装置全体に生じた酸素の体積	電極①に生じた気体の体積
㋓	電極③に生じた気体の体積	電極②に生じた気体の体積

2　実験に関する問1～問4に答えよ。ただし，原子量はH＝1，O＝16，Na＝23，S＝32，Cl＝35.5，Cu＝63.5とする。また，ファラデー定数Fは96500C/mol，電流効率は100％とする。

実験：図のように電解槽Aに塩化銅(Ⅱ)水溶液を，電解槽Bに硫酸ナトリウム水溶液をそれぞれ入れ，電極を並列につないだ。直流電源より15Aの電流を64分20秒間通じて電気分解したところ，電解槽Aの陽極から標準状態(0℃，1.0×10^5Pa)で2.24Lの気体が発生した。

問1　電解槽Aの陽極から発生した気体に関する記述㋐～㋓のうち，正しいものを一つ選べ。

㋐　ヨウ化カリウム水溶液に通じると，液は青紫色になる。
㋑　塩化ナトリウムに濃硫酸を加えて加熱すると得られる。
㋒　冷暗所で水素と爆発的に反応する。
㋓　水溶液は強い酸化作用を示し，漂白・殺菌効果がある。



問2　電解槽Aの陰極に析出した金属は何gか。
最も近い値を㋐～㋓から選べ。

㋐　3.18　㋑　6.35　㋒　9.53　㋓　12.70

問3　電解槽Bに流れた電気量は何クーロン(C)か。最も近い値を㋐～㋓から選べ。

㋐　9650　　㋑　19300　　㋒　28950　　㋓　38600

問4　電解槽Bの陽極から発生した気体は何か。正しいものを㋐～㋓から選べ。

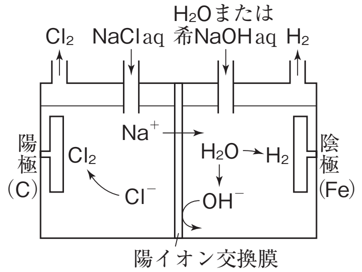
㋐　SO_2　　㋑　SO_3　　㋒　H_2　　㋓　O_2

第47講

3　電気分解

(3)　電気分解を利用した工業的製法

①　水酸化ナトリウムの製法



陽極に炭素電極と塩化ナトリウム水溶液，陰極に鉄と希水酸化ナトリウム水溶液を用い，両極を陽イオン交換膜で仕切って電気分解を行う。

(＋)$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

(－)$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

陽イオン交換膜を使用するのは，陽極で発生する塩素と陰極で発生する水酸化ナトリウムが混合し，反応するのを防ぐためである。
もし，隔膜を使用しなければ，

$2NaOH + Cl_2 \longrightarrow NaCl + NaClO + H_2O$

の中和反応が起こり，水酸化ナトリウムが消費されてしまう。

②　銅の電解精錬

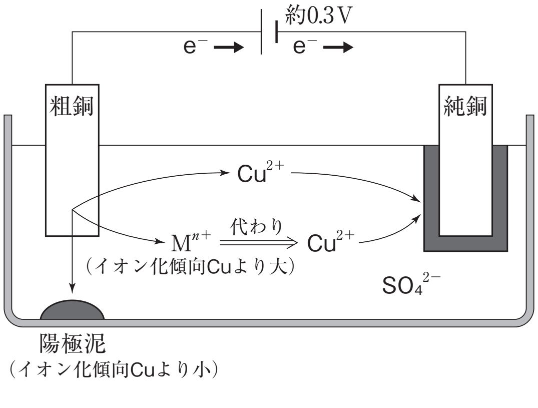
粗銅を陽極に，純銅を陰極に硫酸銅水溶液を電気分解する。

(＋)$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

不純物

- イオン化傾向がCuより大→陽イオンとして溶け出す。
  ただし，PbはPbSO$_4$として沈殿する。
- イオン化傾向がCuより小→陽極泥として陽極の下に沈殿する。

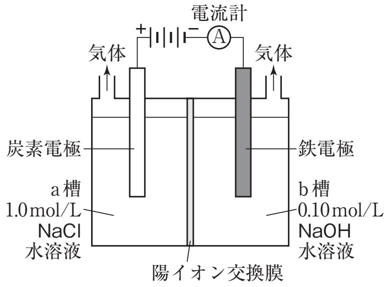
(－)$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$



第47講　演習問題

9

〔Ⅰ〕　右図のような装置を用い，イオン交換膜の左側（a槽）に1.0 mol/Lの食塩水2.0 Lを，右側（b槽）に0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液2.0 Lを入れて電気分解を行った。2.0 Aの電流で電気分解をある時間行ったところ，イオン交換膜の両側の水槽から27℃，1.0×10^5 Paで合わせて4.98 Lの気体が発生した。以下の問1～問4に答えよ。なお，陽イオン交換膜は，陽イオンのみを通すことができる高分子の膜である。また，両極から発生した気体は，槽の水溶液には溶けないものとする。なお，気体定数は8.3×10^3 Pa・L/(mol・K)であり，電子1 molの電気量は9.65×10^4 Cとする。発生する気体は理想気体の状態方程式に従うと仮定する。計算の結果は，問4を除いて有効数字2桁で答えること。必要であれば次の数値を用いること。



$\log 2 = 0.30$，$\log 3 = 0.48$

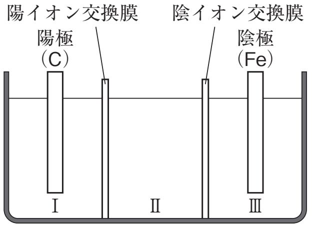
問1　電気分解で流れた電子の物質量（mol）を求めよ。

問2　電気分解を行った時間（秒）を求めよ。

問3　電気分解後のイオン交換膜の右側（b槽）の水酸化物イオンの濃度（mol/L）を求めよ。

問4　電気分解後のイオン交換膜の右側（b槽）のpHを小数点以下第一位まで求めよ。

〔Ⅱ〕　右図のように，陽イオン交換膜と陰イオン交換膜で電解槽を同じ大きさのⅠ～Ⅲの3室に区切り，各室に0.20 mol/L塩化ナトリウム水溶液を2.0 Lずつ入れ，9.65×10^3 Cの電気量を流して電気分解した。



(1)　このとき陰極で発生するガスの体積は標準状態（0℃，1.0×10^5 Pa）で何Lか，有効数字2桁で求めよ。ただし，発生したガスは溶液には溶けないものとする。必要があればファラデー定数9.65×10^4 C/molを用いよ。

(2)　Ⅱ室の塩化ナトリウム濃度は，電気分解の前後で大きくなるか，小さくなるか。

(3)　電気分解前後でⅡ室の溶液の体積は変わらないものとすると，電気分解終了後のⅡ室のナトリウムイオン濃度（mol/L）はいくらか。

(4)　上図の2枚のイオン交換膜の位置を互いに入れ替えると，電気分解終了後の各室のナトリウムイオン濃度の大小関係はどのようになるか。各室のナトリウムイオン濃度をそれぞれ［Ⅰ］，［Ⅱ］，［Ⅲ］で表し，等号あるいは不等号を用いて答えよ。

解答例：［Ⅰ］＞［Ⅱ］＝［Ⅲ］

10

〔Ⅰ〕 銅の電解精錬の過程を実験室で再現するため，希硫酸に硫酸銅(Ⅱ)を溶かした溶液1000 mLを電解槽に入れ，不純物を含んだ銅(粗銅)を陽極に，純粋な銅(純銅)を陰極にして電気分解を行った。このことに関して，次の問いに答えよ。ただし，Cuの原子量は63.5とする。

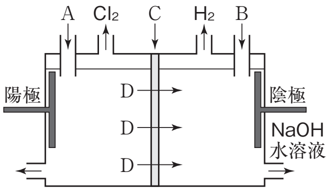
直流電流を通じて電気分解したところ，粗銅は67.14 g減少し，一方，純銅は66.50 g増加した。また,陽極泥の質量は0.34 gで,溶液中の銅イオンの濃度は0.0400 mol/Lだけ減少した。この電気分解で水溶液中に溶け出した不純物の金属の質量は何gか。次の①～⑨のうちから最も適当な数値を一つ選べ。ただし,この電気分解により溶液の体積は変化しないものとし，また，不純物としては金属だけが含まれているものとする。

①　0.30　②　0.34　③　0.64　④　1.27　⑤　2.20　⑥　2.54　⑦　2.84
⑧　3.18　⑨　3.52

第47講　確認テスト

1　右図は水酸化ナトリウムを工業的に製造する装置の模式図である。

問１～３に答えよ。ただし，原子量は，C＝12.0，O＝16.0，Na＝23.0，Cl＝35.5とする。



問１　陽極付近の溶液と陰極付近の溶液が混合しないように，左右の槽は膜Cで隔てられている。膜Cの種類，および膜Cを通過する主なイオンDとして，最適なものの組み合わせを右の表㋐～㋓のうちから一つ選べ。

	膜C	通過するイオンD
㋐	陽イオン交換膜	Cl^-
㋑	陽イオン交換膜	Na^+
㋒	陰イオン交換膜	Na^+
㋓	陰イオン交換膜	Cl^-

問２　注入するAおよびBとして，最適なものの組み合わせを右の表㋐～㋓のうちから一つ選べ。

	A	B
㋐	HCl水溶液	水
㋑	HCl水溶液	NaCl飽和水溶液
㋒	NaCl飽和水溶液	水
㋓	NaCl飽和水溶液	NaCl飽和水溶液

問３　5mol/LのNaOH水溶液を200L製造するとき，排出される気体(Cl_2およびH_2)は合計で，0℃，１気圧のとき何Lとなるか。最適なものを，次の㋐～㋓のうちから一つ選べ。

㋐　2240　　㋑　4480　　㋒　11200　　㋓　22400

2　銀を含む粗銅100gを陽極とし，純粋な銅板を陰極として，硫酸銅溶液を0.10Aで100時間電気分解した。その結果，粗銅の重量は88gに減少した。粗銅に含まれる銀の重量パーセントとして最も適当な値を，次の㋐～㋓のうちから一つ選べ。ただし，銅の原子量は63.5とする。

㋐　0.3　　㋑　0.7　　㋒　1.3　　㋓　2.4

第48講

3 電気分解

(3) 電気分解を利用した工業的製法

③軽金属の製法

水溶液を電気分解しても，軽金属の単体は得られないため，融解液を電気分解する。

例：アルミニウムの製法

両極に炭素電極を用いて，酸化アルミニウムの融解液を電気分解する。酸化アルミニウムの融点は約2000℃と高いため，融点降下剤として氷晶石$Na_3[AlF_6]$を用いて融解させる。

(＋) $C + 2O^{2-} \longrightarrow CO_2 + 4e^-$

$C + O^{2-} \longrightarrow CO + 2e^-$

(−) $Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$

⇒陽極で酸素が発生しないことに注意しよう。

☆各極の反応式が書ければ，計算問題も正誤問題等もきちんと正解できる。各極の反応式がすらすら書けるように練習しよう。

第48講　演習問題

10

〔Ⅱ〕 質量パーセントで80.00％の銅を含有し，その他の成分として鉄と金属Aのみを含む銅合金がある。この合金および純銅を電極に用いて，十分な量の硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液中で，電流を9.65Aとして一定時間電気分解を行った。その結果，陽極は均一に消費されて質量は265.0g減少し，その下には金属が沈殿した。また，陰極には１種類の金属のみが析出し，陰極の質量は254.0g増加した。次の問いに答えよ。ただし，各元素の原子量は，Fe＝56，Cu＝63.5，ファラデー定数は9.65×10^4 C/molとし，水溶液中に存在する金属イオンはすべて２価とする。なお，陽極の消費，陰極への金属の析出以外の反応は起こらなかったものとする。

問１　金属Aとして可能なものはどれか。

1. 亜鉛　2. スズ　3. ナトリウム　4. 銀　5. ニッケル

問２　電解時間および陽極の下に沈殿した金属の質量を求めよ。解答は有効数字３桁目を四捨五入して，それぞれ次の形式により示せ。

電解時間□.□$\times 10^3$分

金属の質量□□g

11

〔Ⅰ〕 陽極に炭素，陰極に鉄を用いて塩化ナトリウムの融解塩電解を行った。陽極から発生した気体が標準状態(0℃，1.01×10^5Pa)で1.12Lあったとき，陰極で起こる変化として最も適当なものを，次の①～⑥のうちから一つ選べ。

①　ナトリウムが1.15g析出　　②　ナトリウムが2.30g析出
③　ナトリウムが4.60g析出　　④　水素が0.56L発生
⑤　水素が1.12L発生　　⑥　水素が2.24L発生

〔Ⅱ〕 アルミニウムの製造に関する次の文章を読み，下の問いに答えよ。ただし，各元素の原子量は，C＝12，O＝16，F＝19，Na＝23，Al＝27とし，ファラデー定数を96500C/molとする。

ボーキサイトから精製したAl_2O_3に氷晶石($Na_3[AlF_6]$)を加えて溶融すると，溶融塩中でAl_2O_3は，Al^{3+}とO^{2-}に電離して存在する。これを，炭素を陽極および陰極として電解すると，陰極でアルミニウムが融解状態で析出する。一方，陽極では，生じた酸素がただちに炭素電極と反応して二酸化炭素および一酸化炭素を発生するので，陽極の炭素電極はしだいに消耗する。

問１　融解塩電解(溶融塩電解)によって，アルミニウムを1800g析出させた。この電解に要した電気量を求めよ。解答は有効数字３桁目を四捨五入して，右の形式により示せ。

□.□ $\times 10^7$ C

問２　問１において，陽極の消耗量は，1140gであった。発生した二酸化炭素と一酸化炭素の物質量の比を求めよ。ただし，陽極で生じた酸素は，すべて炭素電極と反応したものとする。解答は小数点以下第１位を四捨五入して，右の形式により示せ。

CO_2：CO＝1：□□

12　次の文章を読み，問1～問4に答えよ。

生体内では糖を酵素で酸化することによりエネルギーをつくりだしている。酸化・還元反応は電子の授受として考えることができるので，酵素反応を利用する電池をつくることができる。この酵素バイオ電池はバイオ廃棄物などから効率よく発電する自然エネルギーシステムとして期待されている。その原理を考えてみよう。酵素バイオ電池の構造を図1の左側に示す。H^+が透過できる膜を挟んだ2枚のPt網のうち，一方の表面にはグルコースを酸化する酵素であるグルコースオキシダーゼを含む膜が貼ってあり，このPt網を電極Aとする。もう一方のPt網の表面にはO_2還元酵素を含む膜が貼ってあり，このPt網を電極Bとする。これをグルコースとO_2を含む溶液に浸せば，電極Aでグルコースがグルコースオキシダーゼによって酸化される。その反応を反応式(1)に示す。発生した電子は外部回路を通り，H^+は膜を透過してそれぞれ電極Bに達し，O_2の還元反応に使われる。

この酵素バイオ電池にPtまたはCu電極をNa_2SO_4または$CuSO_4$水溶液にそれぞれ浸した3つの電解槽を図1の右側のように接続した。酵素バイオ電池の溶液に(　ア　)gのグルコースを加えた瞬間から電流計の値は100mAを示し続け，2時間8分40秒後，全てのグルコースが消費された瞬間に電流は0mAになったとする。この間，電解槽の電極D，E，Fでは金属の溶解あるいは析出のみが起き，電極C，G，Hでは気体の発生のみが起こった。析出した金属単体の質量は合計(　イ　)gであり，電極Hで発生した気体の体積は標準状態(0℃，1.01×10^5Pa)で44.8mLであった。

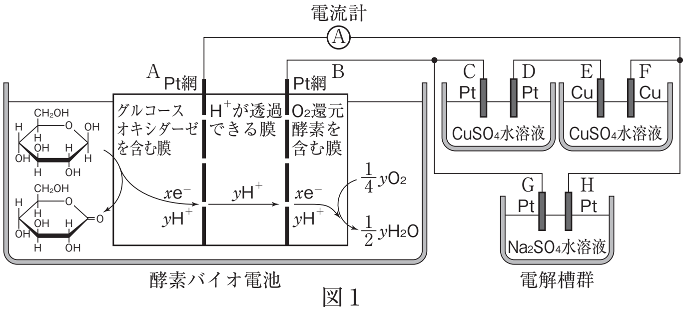
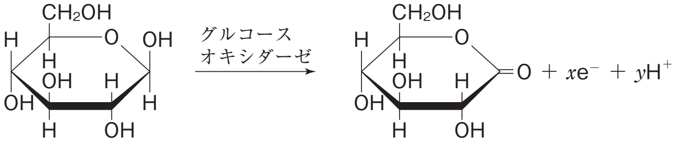


図1

反応式(1)



問1　反応式(1)のx，yに入る数字をそれぞれ答えよ。

問2　酵素バイオ電池の溶液に加えたグルコースの質量(　ア　)gを求めよ。

問3　電極Gで発生した気体の分子を示し，標準状態(0℃，1.01×10^5Pa)における体積を求めよ。

問4　析出した金属の合計質量(　イ　)gを求めよ。

第48講　確認テスト

1　酸化アルミニウムに氷晶石を加えて融解し，両極に炭素を用いて電気分解を行った。8.7×10^5クーロンの電気量が流れたとき，陽極・陰極の変化の組み合わせとして最も適当なものを，次の㋐～㋓のうちから一つ選べ。ただし，ファラデー定数は96500(C/mol)とする。

	陽極	陰極		陽極	陰極
㋐	O_2発生	Alが27g析出	㋑	O_2発生	Alが81g析出
㋒	CO，CO_2発生	Alが27g析出	㋓	CO，CO_2発生	Alが81g析出

2　次の文を読み，下の問１～問５に答えよ。

模式的に図１に示した電解装置を用いて希硫酸の電気分解の実験を行った。この装置には白金電極(Pt)が挿入された断面積5.0cm²の目盛り付きガラス管A，Bが取り付けてある。図１のように希硫酸を満たし，一定の電流を15分間流した。電流を流している間，陰極側(B)で発生した気体がガラス管の中で占める高さhを１分間隔で測定した(図２)。図３は通電後の時間(分)とh(cm)の関係を示したものである。なお，この実験は大気圧1.0×10^5Pa，温度27℃のもとで行った。

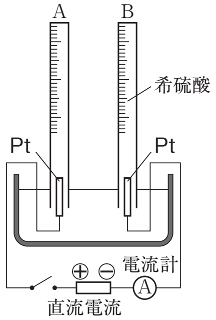


図１

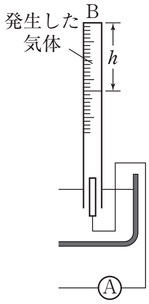


図２

解答に際して，気体はすべて理想気体とし，気体の水への溶解および水の蒸気圧は無視できるものとする。また，ガラス管の中の気体の圧力は大気圧と等しいものとする。ファラデー定数は$F = 96500$C/mol，気体定数は$R = 8.3 \times 10^3$Pa·L/(mol·K)とする。

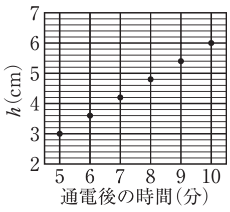


図３

問１　通電を開始して５分後から10分後の５分間に陰極側(B)で発生した気体の物質量(mol)はいくらか。次の㋐～㋓のうち最も近いものを選び，記号で答えよ。

㋐　1.2×10^{-4}　　㋑　3.0×10^{-4}　　㋒　6.0×10^{-4}　　㋓　1.2×10^{-3}

問２　通電を開始して５分後から10分後の５分間に回路を流れた電気量(C)はいくらか。次の㋐～㋓のうち最も近いものを選び，記号で答えよ。

㋐　5.8　　㋑　116　　㋒　232　　㋓　290

問３　この電気分解の間に回路に流した一定の電流(A)はいくらか。次の㋐～㋓のうち最も近いものを選び，記号で答えよ。

㋐　0.13　　㋑　0.19　　㋒　0.25　　㋓　0.39

問４　通電が終わったとき，陽極側(A)で発生した気体が占める高さ(cm)はいくらか。次の㋐～㋓のうち最も近いものを選び，記号で答えよ。

㋐　1.5　　㋑　2.5　　㋒　3.5　　㋓　4.5

問５　希硫酸のかわりに塩化ナトリウム水溶液を用いて同じ条件で電気分解を行ったとき，陽極側(A)では希硫酸の場合と異なる気体が発生した。通電を開始して15分後に陽極側(A)で発生したその気体が占める高さ(cm)はいくらか。次の㋐～㋓のうち最も近いものを選び，記号で答えよ。

㋐　7.0　　㋑　8.0　　㋒　9.0　㋓　10.0

演習問題解答

第25講　演習問題

1

問１　(a)　大き　(b)　分子間力　(c)　小さ　(d)　反応

問２　9.0 mg

問３　1.3×10^{-3} mol

2

問１　3.4 g

問２　1.1×10^{5} Pa，3.7g

問３　二酸化炭素 3.7 g，窒素 3×10^{-2} g

第26講　演習問題

3　58mL

4

問 i　0.[7][0]g

問 ii　[6].[7]$\times 10^{-2}$g

第27講　演習問題

1

〔Ⅰ〕 問１ ⑴ 180

⑵ 0.28℃

問２ ⑴ $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$

⑵ 0.15

〔Ⅱ〕 問１ ア 低く　イ 溶質　ウ 比例　エ 溶媒

問２ 146

問３ 33％

第28講　演習問題

2

(1)　$2.0 \times 10^{-3} P_0$

(2)　A　24 g　　B　12 g

(3)　C　22 g　　D　32 g　　E　0 g

3

(1)　ア　過冷却　　イ　水素　　ウ　低く　　エ　凝固点降下　　オ　溶媒　　カ　大きく

(2)　固体と液体が共存している（固液平衡である）

(3)　t_2

(4)　(a)　凝固点　－0.0740℃　　氷　315 g

　　(b)　8.11×10^{-2}

第29講　演習問題

1

〔Ⅰ〕　2.6×10^4

〔Ⅱ〕　問１　0.[2][5]

問２　9.2×10^{-2} g

第30講　演習問題

1

〔Ⅰ〕 問１ ㊁

問２ (ア) $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$

(エ) $Fe(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow FeCl_3 + 3H_2O$

(オ) $NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$

〔Ⅱ〕 ㋑

第31講　演習問題

2
1. 0.0100 mol/L
2. 0.0100 mol/L
3. 300 mL

3

〔Ⅰ〕 (1)　×　(2)　○　(3)　×

〔Ⅱ〕 3.5×10^{-2}

〔Ⅲ〕 1.6×10^{-7} mol/L

第32講　演習問題

4

問１　㋑

問２　問ⅰ　①　正　②　酸性　③　塩基性　④　塩基　⑤　塩基　⑥　酸
⑦　結晶水　⑧　風解

問ⅱ　酸の水素イオンが他の陽イオンに，塩基の水酸化物イオンが他の陰イオンに置き換わったもの

問ⅲ　炭酸水素ナトリウムは水中で次のように電離する。

$$NaHCO_3 \longrightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

これにより生じた炭酸水素イオンが次のように加水分解を起こし，水酸化物イオンが生じるため，塩基性を示す。

$$HCO_3^- + H_2O \longrightarrow \underset{(H_2CO_3)}{\underline{H_2O + CO_2}} + OH^-$$

5

問１　水酸化ナトリウムは潮解性をもつため，空気中の水分を吸収し，また，強塩基性であるため，空気中の二酸化炭素と中和反応を起こし，炭酸ナトリウムに変化するため。

問２　④　メチルオレンジを使用すると，中和点より前で変色するため，滴定量が小さくなり，酢酸の濃度も小さくなってしまうから。

問３　9.8×10^{-2} mol/L

第33講　演習問題

6

問１　Na_2CO_3　＋　HCl　⟶　$NaHCO_3$　＋　NaCl

問２　水酸化ナトリウム　0.102 mol/L　　炭酸ナトリウム　0.0570 mol/L

問３　5.10 mL

7

〔Ⅰ〕 問１　c

問２　1.12 L

問３　a

第34講　演習問題

7

〔Ⅱ〕 C_4H_8

〔Ⅲ〕 問１　(3)

問２　89%

第35講　演習問題

8

〔Ⅰ〕 ア　$C\alpha$　イ　$\sqrt{\dfrac{K_a}{C}}$　ウ　$\sqrt{CK_a}$　エ　0.010　オ　1.6×10^{-3}

カ　1　キ　3.2　ク　0.31

〔Ⅱ〕 (1)　1.3×10^{-5} mol/L

(2)　2.1×10^{-6} mol/L　（2.2×10^{-6} mol/L）

〔Ⅲ〕 問 i　$[H^+]=[HSO_4^-]+[SO_4^{2-}]\times2$

問 ii　$[H^+]$　0.11 mol/L　$[HSO_4^-]$　0.09 mol/L　$[SO_4^{2-}]$　0.01 mol/L

第36講　演習問題

9

〔Ⅰ〕 (1) 3.9

(2) 4.5

(3) ①，⑩

〔Ⅱ〕 問１　ハ　$\dfrac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^{-}]}$　　ニ　7.2

問２　2.0 g

問３　B

第37講　演習問題

10

〔Ⅰ〕 問1　ア　$\dfrac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$　　イ　$C(1-\alpha)$

ウ　$C\alpha$　　エ　$C\alpha$　　オ　$\dfrac{C\alpha^2}{1-\alpha}$　　カ　$C\alpha^2$

問2　0.30 mol/L

問3　3.0×10^{-5} mol/L

問4　2.5

問5　8.8

〔Ⅱ〕 問1　2.8

問2　4.6

問3　8.6

問4　12

〔Ⅲ〕 ア　酸　　イ　塩基

A　$\dfrac{K_w}{K_1}$　　B　$\dfrac{K_w}{K_2}$

第38講　演習問題

11

問1　0.222 mol

問2　$[H_3O^+]=[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]\times 2$

$W=([CO_2]+[H_2CO_3]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}])\times 2$

問3　0.166 mol

問4　(ア)　1　　(イ)　0　　(ウ)　0　　(エ)　$[CO_2]+[H_2CO_3]$

問5　1.0×10^{-5} mol/L

問6　6.0×10^{-2} mol

問7　$30(s^{-1})$

問8　(c)

問9　(c)

12

(1)　3.0

(2)　0.84

(3)　100 mLのベンゼンで抽出するより，50 mLのベンゼンで二回抽出する方がAの全抽出量が大きい。

(4)　(i)　$x_1=\dfrac{K}{n+K}$　$x_1'=\dfrac{n}{n+K}$　$x_2=\dfrac{nK}{(n+K)^2}$　$x_2'=\dfrac{n^2}{(n+K)^2}$

(ii)　$x_m=\dfrac{K}{n+K}\cdot\left(\dfrac{n}{n+K}\right)^{m-1}$　$x_m'=\left(\dfrac{n}{n+K}\right)^m$

(iii)　$1-\left(\dfrac{n}{n+K}\right)^n$

第39講　演習問題

1

〔Ⅰ〕 ㋓

〔Ⅱ〕 ①　＋2　　②　－3，－1

2

〔Ⅰ〕 ㋐

〔Ⅱ〕 ㋔

第40講　演習問題

3

〔Ⅰ〕 ②，⑤

〔Ⅱ〕 (i) 2　(ii) 0　(iii) 2　(iv) 1　(v) 2

〔Ⅲ〕 ③

4

問１ (a) 2　(b) 5　(c) 3　(d) 2　(e) 5　(f) 8　(g) 1
(ア) 2　(イ) 1　(ウ) 1　(エ) 1　(オ) 2　(カ) 1

問２ ［Ⅰ］ 還元剤　［Ⅱ］ 酸化剤

問３ 反応前　＋7　反応後　＋2

問４ $10KI + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5I_2 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 6K_2SO_4$

第41講　演習問題

5

〔Ⅰ〕 1.40 mol/L

〔Ⅱ〕 (a)　青から無色　(b)　4.0×10^{-4} mol　(c)　6.0×10^{-3} mol

(d)　二酸化硫黄　90 mL　硫化水素　45 mL

〔Ⅲ〕 (1)　試料中に含まれる塩化物イオンを塩化銀の沈殿として取り除くため。

(2)　1.05×10^{-5} mol

(3)　20.9

第42講　演習問題

1

〔Ⅰ〕　A：Al，Zn，Fe　B：Na　C：Ni，Pb　D：Mg　E：Cu　F：Ag　G：Pt

〔Ⅱ〕　㋐

第43講　演習問題

2

(1)　①，④

(2)　スイッチを入れたとき　③(①)　　切った後　②

3

問１　う

問２　Cu^{2+}

問３　ア）　9.57×10^4 C/mol　　イ）　5.98×10^{23} mol^{-1}

問４　ア）　$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^-$　　イ）　$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$

問５　あ

第44講　演習問題

4

問１　35.0％

問２　正極：$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

　　　負極：$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$

問３　⑴　0.896 g増加

　　　⑵　33.4％

問４　酸化鉛(Ⅳ)電極

5

〔Ⅰ〕⑴　3.0 mol　⑵　8.6×10^2 kJ　⑶　67％

第45講　演習問題

5

〔Ⅱ〕 問１　$C_8H_{18} + 16H_2O \longrightarrow 8CO_2 + 25H_2$　　$C_2H_5OH + 3H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 6H_2$

問２　(＋) $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$　　(－) $H_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$

問３　(1)　Q_1：－206 kJ　　Q_2：41 kJ　　Q_T：－165 kJ

(2)　加熱

問４　2.5×10^7 C

問５　2.2×10^5 L

6

〔Ⅰ〕 ①　(＋) $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$　　(－) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

②　(＋) $4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$　　(－) $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

③　(＋) $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$　　(－) $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$

④　(＋) $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$　　(－) $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

第46講　演習問題

6

〔Ⅱ〕 問１　陰極　$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$　　陽極　$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

問２　電子　(イ)　　電流　(ロ)

問３　1.34 L

問４　309秒

7

〔Ⅰ〕 (1)　ア　＋　　イ　0　　ウ　3　　エ　2　　オ　＋　　カ　0

キ　4　　ク　8

(2)　ケ　＋　　コ　0　　サ　3　　シ　2

(3)　ス　1　　セ　7

(4)　ソ　1　　タ　9　　チ　3　　ツ　3

〔Ⅱ〕 C，D

8

問１　5.0×10^{-3} mol

問２　2.5×10^{-3} mol

問３　4.8×10^{2} C

問４　1.9×10^{3} 秒

問５　2.0

第47講　演習問題

9

〔Ⅰ〕 問１　0.20 mol

問２　9.7×10^3 秒

問３　0.20 mol/L

問４　13.3

〔Ⅱ〕 ⑴　1.1 L

⑵　大きくなる

⑶　0.25 mol/L

⑷　Ⅲ＞Ⅰ＞Ⅱ

10

〔Ⅰ〕 ⑦

第48講　演習問題

10

〔Ⅱ〕 問1　4

問2　1.3 $\times 10^3$ 分，16 g

11

〔Ⅰ〕 ②

〔Ⅱ〕 問1　1.9 $\times 10^7$ C

問2　18

12

問1　x　2　　y　2

問2　0.720(g)

問3　O_2，22.4 mL

問4　0.254(g)

確認テスト解答

第25講　確認テスト

1　問１　㋑　　問２　㋑　　問３　㋒　　2　㋒

【解説】

1

問１　気体の溶解度は温度が高いほど小さくなる。気体の熱運動が激しくなり，水中の気体が気相へ出て行くためである。また，溶解度はその気体の分圧に比例する。

問２　溶解度の極めて大きいHCl，NH_3以外に適用できる。

問３　圧力を３倍にすると，molは３倍になるが，「その圧力下」での体積は不変である。

2　酸素は空気の約20％であるため，

$7.0 \times 10^{-3} \times (5 \times 0.2) \times 1 = \boxed{7.0 \times 10^{-3}}$ g

第26講　確認テスト

1　㋐　　2　問１　㋐　　問２　㋐

【解説】

1　圧力をx倍にすると，水に溶ける気体の質量やmolはx倍になるが，その圧力下での体積は1倍である。

2

問１　$\dfrac{0.031\times10^{-3}}{22.4}\times3\times1000=\boxed{4.15\times10^{-3}}$ mol

問２　$0.031\times1000\times\dfrac{293}{273}=\boxed{33.27}$ mL

第27講　確認テスト

1　問1　㋐　　問2　(1)　㋐　　(2)　㋓　　(3)　㋓　　問3　㋐

【解説】

問1　沸点上昇度は溶液の質量モル濃度に比例する。

問2　$0.0515 = K_b \times \dfrac{\frac{1.80}{180}}{\frac{100}{1000}}$　より，$K_b = 0.515\,\mathrm{K \cdot Kg/mol}$

(1)　$0.515 \times \dfrac{\frac{3}{60}}{\frac{1000}{1000}} = \boxed{0.02575}\,(\mathrm{K})$

(2)　$0.515 \times \dfrac{7.10}{142} \times \dfrac{3}{\frac{500}{1000}} = \boxed{0.155}\,(\mathrm{K})$

(3)　$0.515 \times \dfrac{\frac{4.00}{M}}{\frac{100}{1000}} = 0.103$　より，$M = \boxed{200}$

第28講　確認テスト

1　問1　㋐　問2　㋑　問3　㋓　問4　㋑　問5　㋒

【解説】

問1　略

問2　凝固開始直後は，急激に凝固が起こるため，凝固熱で温度が上昇する。

問3　溶媒のみが凝固するため，溶液の濃度が上昇し，凝固点が降下し続ける。

問4　$1.85 \times 0.400 = \boxed{0.74}$(℃)

問5　使用した塩化カルシウム二水和物は$\dfrac{4.41}{147} = 0.030\,\text{mol}$

よって水和物から生じる水は$0.030 \times 2 \times 18 = 1.08\,\text{g}$

以上より，

$$1.85 \times \frac{0.030 \times 3}{\dfrac{(100 + 1.08)}{1000}} = \boxed{1.65}\text{(℃)}$$

第29講　確認テスト

1　ⓤ　　2　ⓔ

【解説】

1　粒子の濃度(mol/L)は

a　$4.0 \times 10^{-3} \times (1 + 0.3) = 5.2 \times 10^{-3}$

b　$2.0 \times 10^{-3} \times 1 = 2.0 \times 10^{-3}$

c　$2.0 \times 10^{-3} \times 2 = 4.0 \times 10^{-3}$

d　$2.0 \times 10^{-3} \times 3 = 6.0 \times 10^{-3}$

2　塩化ナトリウムが解離することを考慮する。

浸透圧が同じということは，粒子の濃度が等しいということ。体積はともに1Lであることから，

$$\frac{9.0}{58.5} \times 2 = \frac{x}{180} \qquad x = \boxed{55}\,\mathrm{g}$$

第30講　確認テスト

1　㊁　　2　㋑

【解説】

1　H_2O は水素イオンを受け取ってオキソニウムイオン(H_3O^+)となり，水素イオンを与えて水酸化物イオンにもなる。

HCO_3^- は水素イオンを受け取って H_2CO_3 となり，水素イオンを与えて CO_3^{2-} にもなる。

2　酸性酸化物とは非金属の酸化物である。

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

第31講　確認テスト

1　問１　㊀　問２　㋒　問３　㋒　問４　㋐

2　㋒

【解説】

1

問１　炎色反応橙赤色より，カルシウムイオンをもつ。

問２　水酸化カルシウム水溶液の濃度をx mol/Lとすると，

$$32 \times 1.00 \times \frac{4.5}{100} \times \frac{1}{5} \times \frac{1}{60} \times 1 = x \times \frac{10}{1000} \times 2$$

$$x = \boxed{0.24}\ \text{mol/L}$$

問３　水酸化カルシウム水溶液と反応して白色沈殿を生じたことから，硫酸。

問４　硫酸の濃度をy mol/Lとすると，

$$0.24 \times 10 \times 2 = y \times 22 \times 2$$

$$y \fallingdotseq \boxed{0.11}\ \text{mol/L}$$

2

グラフより，中和点までに滴下した水酸化ナトリウム水溶液は45 mLである。

よって弱酸の濃度x mol/Lは

$$x \times 30 \times 1 = 0.1 \times 45 \times 1$$

$$x = 0.15\ \text{mol/L}$$

また，中和滴定前のpHはグラフより3.0である。

よって，

$$[\mathrm{H^+}] = 0.15 \times 1 \times \alpha = 1.0 \times 10^{-3}$$

$$\alpha \fallingdotseq \boxed{0.007}$$

第32講　確認テスト

1　㋒

2　(1)　①　㋒　②　㋐　③　㋓　(2)　㋑　(3)　㋒　(4)　㋓

(5)　㋒　(6)　㋑　(7)　㋑

【解説】

1　強塩基と弱酸からできた塩が加水分解により，塩基性を示す。

2　(1)　①正確な体積を測りとる器具

②ビュレットの下におく溶液を入れる器具

③溶液を滴下する器具

(2)　コニカルビーカーは水でぬれたまま使用する。測りとった溶液中の溶質の量(mol)が変化しないからである。

(3)　pH＝3であるため，$[H^+] = \boxed{1.0 \times 10^{-3}}$ mol/L

(4)　中和点は加水分解により塩基性を示すため，フェノールフタレインが適切である

(5)　弱酸域からはじまり，強塩基性へ向かうグラフである。

(6)　酢酸の濃度をx mol/Lとすると

$$0.0800 \times 12.5 \times 1 = x \times 10 \times 1$$

$$x = \boxed{1.0 \times 10^{-1}} \text{ mol/L}$$

(7)　水酸化バリウムは2価であるために滴下量は水酸化ナトリウムの半分でよい。

第33講　確認テスト

1　①　㋑　②　㋐　③　㋓　④　㋑　⑤　㋒　⑥　㋓

【解説】

1　①～④　略

⑤，⑥　水酸化ナトリウムをx mg，炭酸ナトリウムをy mgとすると

$$\frac{x}{40}\times\frac{20}{1000}=0.1\times5 \qquad x=\boxed{1000}\,\text{mg}$$

$$\frac{y}{106}\times\frac{20}{1000}=0.1\times5 \qquad y=\boxed{2650}\,\text{mg}$$

第34講　確認テスト

1 ㋑　2 ㋑

【解説】

1 中和点では硫酸アンモニウム水溶液となっており，加水分解により酸性を示すため，メチルオレンジが適切である。

また，硫酸アンモニウムの濃度を x mol/L とすると，

$$0.1 \times 50 \times 2 = 0.1 \times 40 \times 1 + x \times 15 \times 2$$

$$x = \boxed{0.20}\ \mathrm{mol/L}$$

2 分子量を M とおくと，

$$0.05 \times \frac{30}{1000} \times 2 = \frac{0.0468}{M} \times 1 + 0.1 \times \frac{26}{1000} \times 1$$

$$M = \boxed{117}$$

第35講　確認テスト

1 ㋐　　2 ㋒

【解説】

1　$\alpha = \sqrt{\dfrac{K_a}{C}} = \sqrt{\dfrac{2.8 \times 10^{-4}}{0.5}} < 0.05$　より，近似が可能。

よって，$[H^+] = \sqrt{CK_a} = \sqrt{0.5 \times 2.8 \times 10^{-4}} = \sqrt{1.4 \times 10^{-4}}$ mol/L

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(4 - \log 1.4) = \boxed{1.925}$$

2　硫酸の濃度を C mol/L，電離度を α とすると，

$$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{C(1+\alpha) \times C\alpha}{C(1-\alpha)}$$

$$= \frac{C\alpha(1+\alpha)}{1-\alpha}$$

今回は $K_2 = 1.0 \times 10^{-2}$，$C = 0.10$ なので，代入して二次方程式を解くと $\alpha = 0.085$ となり，

$[H^+] = 0.1(1 + 0.085) = \boxed{1.1 \times 10^{-1}}$ mol/L

第36講　確認テスト

1　㋒　　2　㋒

【解説】

1　緩衝溶液は，弱酸とその塩，弱塩基とその塩の混合溶液である。
硫酸は強酸であるため，㋒が間違い。

2　【A】　酸と塩の濃度が等しいため，

$[H^+] = K_a = 2.8 \times 10^{-5}$ mol/L

よって $pH = 5 - \log 2.8 = \boxed{4.55}$

【B】　塩酸を加えても全体の体積は1.0Lのままと考えると，塩酸は 1.0×10^{-2} mol/L。
この塩酸が酢酸ナトリウムと反応して酢酸になるため，

酢酸ナトリウム：$2.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-2} = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L

酢酸：$2.0 \times 10^{-2} + 1.0 \times 10^{-2} = 3.0 \times 10^{-2}$ mol/L

よって，

$$[H^+] = K_a \times \frac{C_a}{C_s} = 2.8 \times 10^{-5} \times \frac{3.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2}}$$

$$= 2.8 \times 3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$pH = 5 - \log 2.8 - \log 3 = \boxed{4.08}$$

第37講　確認テスト

1　㋑　　2　㋐

【解説】

1　$[\mathrm{H^+}] = \sqrt{\dfrac{CK_\mathrm{w}}{K_\mathrm{b}}}$

$= \sqrt{\dfrac{0.1 \times (1.0 \times 10^{-14})}{4.0 \times 10^{-5}}}$

$= 5.0 \times 10^{-6}\,\mathrm{mol/L}$

$\mathrm{pH} = 5 + \log 2 = \boxed{5.3}$

2　塩基性が弱いと，K_bが小さいので，$[\mathrm{H^+}] = \sqrt{\dfrac{CK_\mathrm{w}}{K_\mathrm{b}}}$は大きくなり，水素イオンが増加，すなわち加水分解度が大きくなっていることがわかる。

第38講　確認テスト

1　A ㋒　B ㋑　C ㋐　D ㋒　E ㋒　F ㋓

【解説】

A　全圧の0.036％が二酸化炭素であるため，

$$1.0\times10^5\times\frac{0.036}{100}=36\,\mathrm{Pa}$$

B　$\frac{0.75}{22.4}\times\frac{0.036}{100}\times1=1.2\times10^{-5}\,\mathrm{mol}$

C　弱酸の電離平衡より $K_1=\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$ が成立するため，$C\alpha^2+K_1\alpha-K_1=0$ となる。

D　Cの二次方程式の C に $1.2\times10^{-5}\,\mathrm{mol/L}$，$K_1$ に $4.8\times10^{-7}\,\mathrm{mol/L}$ を代入して解の公式を用いると，$\alpha=0.18$

E　$[\mathrm{H}^+]=C\alpha=1.2\times10^{-5}\times0.18=2.16\times10^{-6}$

よって $\mathrm{pH}=-\log2.16\times10^{-6}=6-0.34=5.66$

F　酸性酸化物は非金属の酸化物であるため，㋓。

第39講　確認テスト

1　㋐　2　㋒

【解説】

1　それぞれの酸化数の変化は

	酸化数	変化量
a	0 ⟶ ＋1	1
b	0 ⟶ −1	1
c	0 ⟶ ＋3	3
d	＋4 ⟶ 0	4
e	＋5 ⟶ ＋2	3

2　a　過マンガン酸カリウムは酸化剤であるため，自身は還元される。
　b　硫化水素は還元剤であるため，自身は酸化される。
　c　酸化マンガン(Ⅳ)は触媒であるため，酸化も還元もされない。
　d　二クロム酸カリウムは酸化剤であるため，自身は還元される。

第40講　確認テスト

1　㋑

2　(1)　㋒　(2)　㋑　(3)　③　㋓　④　㋐　(4)　⑤　㋐　⑥　㋑

【解説】

1　ＡとＣは単体があるため酸化還元反応。

Ｅは二クロム酸カリウム（酸化剤）と二酸化硫黄（還元剤）の組み合わせのため，酸化還元反応。

Ｂは弱酸遊離反応。Ｄも弱酸遊離反応である。

2　(2)　左辺の電荷を±０にするために，e^-を２つ足せばよい。

(3)　ヨウ化物イオンのみのときは無色。反応してヨウ素が生成すると，ヨウ化カリウム水溶液に溶けて褐色になる。

(4)　$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + 2H_2O + K_2SO_4$

第41講　確認テスト

1　㋐

2　問１　㊁　　問２　㊁

【解説】

1　過マンガン酸カリウムの濃度をx mol/Lとすると，

$$\frac{0.630}{126}\times\frac{10.0}{100}\times 2 = x\times\frac{20.0}{1000}\times 5$$

$$x = \boxed{0.0100}\ \text{mol/L}$$

2　問１　試料水１Ｌと反応する過マンガン酸カリウムをy molとすると，

$$y\times\frac{200}{1000}\times 5 = 0.01\times\frac{V_2 - V_1}{1000}\times 2$$

$$y = \boxed{2(V_2 - V_1)\times 10^{-5}}\ \text{(mol)}$$

問２　問１の式に数値を代入すると

$$2(12-8)\times 10^{-5}\times\frac{5}{4}\times 32\times 10^{3} = \boxed{3.2}\ \text{mg/L}$$

第42講　確認テスト

1　問１　㋐　　問２　㋒

2　㋑

【解説】

1　問１　希塩酸と反応するのはイオン化傾向が水素より大きい金属である。ただし，Pb は水に不溶の$PbCl_2$となるので反応しない。

問２　濃硝酸に溶けるのはイオン化傾向が銀以上の金属であるが，鉄，ニッケル，アルミニウムなどは不動態となるため，不溶である。

2　a　亜鉛は銅よりイオン化傾向が大きいため，亜鉛がイオンになり，銅が析出する。

b　濃硫酸は酸化剤として反応した後，二酸化硫黄に変わる。

c　濃硝酸には不動態となり不溶である。

d　イオン化傾向がナトリウムまでの金属は冷水と反応する。

第43講　確認テスト

1　㋒　　2　㋑

【解説】

1　965Cより，流れた電子は0.01molである。

また，負極では，$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$が起こるため，亜鉛の原子量を$M$とすると，

$$\frac{0.325}{M} \times 2 = 0.01$$

$$M = \boxed{65}$$

2　a　正しい

b　亜鉛も銅も，電子の$\frac{1}{2}$倍の物質量だけ変化するが，亜鉛と銅では原子量がことなるため，質量の変化は等しくない。

c　電子は亜鉛板から銅板に流れるが，電流は銅板から亜鉛板に流れる。

第44講　確認テスト

1　㋑　　2　㋒

【解説】

1　流れた電子の物質量は

充電　$\dfrac{5.00\times20.0\times3600}{96500}=\dfrac{3.6\times10^5}{96500}$ mol

放電　$\dfrac{1.67\times10^5}{96500}$ mol

以上より，$\dfrac{1.93\times10^5}{96500}=2$ molの電子が充電されたことになる。

充電により電子2molが流れると，負極は96g減少，正極は64g減少するため，合計で160gが減少する。

よって，$M_2-M_1=\boxed{-160}$ g

2　2molの硫酸が消費され，2molの水が生成する。

よって放電後の硫酸の質量は

$1160\times\dfrac{30}{100}-2\times98=152$ g

また，放電後の希硫酸の質量は

$1160-2\times98+2\times18=1000$ g

以上より，$\dfrac{152}{1000}\times100=\boxed{15.2}$ %

第45講　確認テスト

1　問１　㋐　問２　㋓　問３　㋓　問４　㋐　問５　(1)　㋓　(2)　㋓

【解説】

1　問１　陽極　$4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$　陰極　$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

問２　問１の反応式より，ガラス管Ⅱには水素が酸素の２倍発生する。

問３　xアンペアの電流が流れたとすると，酸素に関して，

$$\frac{x \times 193}{96500} \times \frac{1}{4} = 0.005$$

$$x = \boxed{10}\ \mathrm{A}$$

問４　水素が反応するのが負極，酸素が反応するのが正極である。

問５　(1)　水素の２倍の物質量の電子が流れるため，

$0.10 \times 2 \times 96500 = \boxed{1.93 \times 10^4}\ \mathrm{C}$

(2)　$\dfrac{1.93 \times 10^4 \times 1.0}{0.10 \times 286 \times 10^3} \times 100 = \boxed{67.4}\ \%$

第46講　確認テスト

1　㊓

2　問１　㊓　　問２　㋑　　問３　㊓　　問４　㊓

【解説】

1　グラフの縦軸(A)と横軸(B)の比は１：２である。

また，気体が発生するのは①と③で流れた電子の $\frac{1}{4}$ 倍の物質量の酸素，②で流れた電子の $\frac{1}{2}$ 倍の物質量の水素が発生する。

2　問１　Ａの陽極から発生するのは塩素である。

問２　流れた電子の総物質量は

$$\frac{15 \times 3860}{96500} = 0.60\,\mathrm{mol}$$

電解槽Ａに流れた電子の物質量は塩素の物質量の２倍であるため，

$$\frac{2.24}{22.4} \times 2 = 0.20\,\mathrm{mol}$$

よって電解槽Ｂに流れた電子は0.40 molとわかる。

電解槽Ａで析出する金属は銅なので

$$0.20 \times \frac{1}{2} \times 63.5 = \boxed{6.35}\,\mathrm{g}$$

問３　$0.40 \times 96500 = \boxed{38600}\,\mathrm{C}$

問４　$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

第47講　確認テスト

1　問1　㋑　　問2　㋒　　問3　㋓

2　㋒

【解説】

1　問1，問2　略

問3　OH^-を陰極で，$5 \times 200 = 1000$ mol生成させる。

よって流れる電子も1000 molである。

塩素も水素も流れる電子の$\frac{1}{2}$倍発生するため，合計で流れる電子の物質量と一致する。よって体積は，

$1000 \times 22.4 = \boxed{22400}$ L

2　$100 - 88 = 12$ gの粗銅が反応し，流れた電子は，

$$\frac{0.1 \times 100 \times 3600}{96500} = 0.373\text{mol}$$ である。

流れた電子の$\frac{1}{2}$倍の銅が反応するため，$0.373 \times \frac{1}{2} \times 63.5 = 11.84$ gである。

よって銀は$\frac{12 - 11.84}{12} \times 100 = \boxed{1.33}$ %

第48講　確認テスト

1　㋓

2　問１　㋒　問２　㋑　問３　㋓　問４　㋓　問５　㋒　問７　㋓

【解説】

1　陽極では二酸化炭素と一酸化炭素が発生する。

また，陰極ではアルミニウムが析出しその質量は

$$8.7\times\frac{10^5}{96500}\times\frac{1}{3}\times 27=\boxed{81}\,\mathrm{g}$$

2　問１　グラフより，５分から10分の間に高さが３cm増加していることがわかる。よって$3\times 5=15\,\mathrm{cm^3}$の水素が発生した。

$$15\times 10^{-3}\times\frac{273}{300}\times\frac{1}{22.4}=\boxed{6.09\times 10^{-4}}\,\mathrm{mol}$$

問２　流れた電子は水素の２倍の物質量である。

$$6.09\times 10^{-4}\times 2\times 96500=\boxed{117}\,\mathrm{C}$$

問３　xアンペアとすると

$$x\times 300=117\qquad x=\boxed{0.39}\,\mathrm{A}$$

問４　グラフより，水素は15分間で９cmになる。酸素は水素の$\frac{1}{2}$倍発生するので，$\boxed{4.5}$cmである。

問５　水素と同量の塩素が発生するため，$\boxed{9}$cmである。

Ⓒ RECRUIT
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。